

506, 871

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



03 SEP 2004



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 03/080001 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02577

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. März 2003 (13.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 12 705.0 21. März 2002 (21.03.2002) DE
102 27 500.9 19. Juni 2002 (19.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOOD, Claudia [DE/DE]; Nibelungenstr. 5, 69469 Weinheim (DE). ANGEL, Maximilian [DE/DE]; Bayernstr.12, 67105 Schifferstadt (DE). CHRISSTOFFELS, Lysander [DE/DE]; Chenover Str.2, 67117 Limburgerhof (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATIONIC POLYMERS AND THE USE THEREOF IN COSMETIC FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: KATIONISCHE POLYMERISATE UND DEREN VERWENDUNG IN KOSMETISCHEN FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to cationic polymers, to methods for the production of said polymers and to their use in cosmetic formulations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Polymerisate, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung in kosmetischen Formulierungen.



WO 03/080001 A1

Kationische Polymerisate und deren Verwendung in kosmetischen Formulierungen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Polymerisate, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung in kosmetischen Formulierungen. Die kationischen Pfropfpolymerisate
10 sind erhältlich, durch Polymerisation von quaternisiert-kationischen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren und optional weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren in Gegenwart einer polyetherhaltigen Verbindung mit der Maßgabe, dass die Umsetzung in Gegenwart geringer Wassermengen von unter
15 20 Gew.-% am Gesamtreaktionsgemisch erfolgt.

DE 197 14 714 A1 beschreibt lineare Blockpolymere aus Polyethylenglykol und kationischen Monomeren, die unter Einsatz von Makroinitiatoren synthetisiert werden. Die Verbindungen werden
20 als polymere Tenside verwendet. Pfropfreaktionen, die zu verzweigten Polymeren führen sind nicht beschrieben und bei dem beschriebenen Verfahren - nach Aussage der Erfinder - zu vernachlässigen (Lieske A und Jaeger W (1998) Macromol Chem Phys 199:255-260; siehe insbesondere S. 256; linke Spalte, letzter
25 Absatz: "Side reactions, particularly grafting onto the PEG chain and transfer reactions leading to DADMAC homopolymer, are neglectable").

DE-A 29 24 663 und US 4,380,600 beschreiben die radikalische
30 Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere in wässriger Lösung unter Verwendung von wasserlöslichen Polymeren als Dispergierungsmittel. Als wasserlösliches Polymer wird u.a. Polyethylenglykol verwendet. Als ethylenisch ungesättigtes Monomer werden auch quaternäre Ammoniumverbindungen eingesetzt. Bei dem
35 beschriebenen Verfahren handelt es sich um eine Wasser-in-Wasser ("W/W") - Emulsionspolymerisation, die erhebliche Wasseranteile aufweist. So werden die ethylenisch ungesättigten Monomere in einem Gewichtsverhältnis von 3 bis 150 Teile zu 100 Teilen Wasser eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von ethylenisch ungesättigten
40 Monomer zu dem wasserlöslichen Polymer (z.B. Polyethylenglykol) beträgt 1:5 bis 5:1. Der hohe Wasseranteil bedingt, dass bei dieser Verfahrensführung kein oder nur ein sehr geringer Anteil an Pfropfung der ethylenisch ungesättigten Monomere auf das wasserlösliche Polymer erfolgt. Das wasserlösliche Polymer (z.B.
45 Polyethylenglykol) hat hier die Funktion eines Dispergierungsmittels für die wässrige Dispersion.

EP-A 0 183 466 beschreibt Verfahren zur Polymerisation wasserlöslicher Monomere in wässriger Lösung in Gegenwart eines Dispergierungsmittels und eines Salzes. Als Dispergierungsmittel kann u.a. Polyethylenglykol verwendet werden. Wasserlösliche Monomere

5 schließen bestimmte kationische Monomere ein. Der für eine "W/W"-Emulsionspolymerisation typische hohe Wasseranteil bedingt, dass bei dieser Verfahrensführung kein oder nur ein sehr geringer Anteil an Pfropfung der ethylenisch ungesättigten Monomere auf das wasserlösliche Polymer erfolgt. Das wasserlösliche Polymer

10 (z.B. Polyethylenglykol) hat hier die Funktion eines Dispergierungsmittels. Eine Pfropfung der Monomere auf das Dispergierungsmittel ist nicht erwähnt. Die erhaltenen Verbindungen werden als Flockungsmittel zur Abwasserbehandlung oder in der Papierindustrie eingesetzt. Verwendung in kosmetischen

15 Zubereitungen ist nicht beschrieben.

EP-A1 0 880 548 und DE 195 21 096 A1 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher Vinylpolymere und Stabilisatoren zur Durchführung des Verfahrens. Als Stabilisatoren werden Pfropfpolymeren bestehend aus einem Rückgrat aus Polyethylenoxid und Pfropfästen aus kationischen, bevorzugt quarternären Vinylpolymeren beschrieben. Die Synthese des Stabilisators wie in Beispiel 1 beschrieben erfolgt in wässriger Lösung. Die Gewichtsverhältnisse ethylenisch ungesättigtes Monomer:Polyethylenglykol:Wasser betragen 24:30:270. Eine Verwendung dieser Stabilisatoren in kosmetischen Zubereitungen ist nicht erwähnt. Nachteilig bei dem beschriebenen Verfahren ist der hohe Wasseranteil im Reaktionsgemisch. Bei dieser Verfahrensführung erfolgt kein oder nur ein sehr geringer Anteil an Pfropfung der

20 ethylenisch ungesättigten Monomere auf das wasserlösliche Polymer d.h. es liegen Polymere aus dem kationischen Monomer und Polyethylenglykol zu einem erheblichen Anteil individuell ohne Pfropfung nebeneinander vor (vgl. Aussage in Lieske A & Jaeger W (1998) Macromol Chem Phys 199:255-260; s.o.). Dies beeinträchtigt

30 die Qualität des Produktes, insbesondere seine Eignung in der Kosmetik. Polyethylenglykol hat hier die Funktion eines Dispergierungsmittels.

35

EP-A 1 123 942 beschreibt die Polymerisation anionischer

40 (carboxylischer) ethylenisch ungesättigter Monomere in einer Schmelze aus Polyethylenglykol. Die im Polymer enthaltenen Carboxyl-Gruppen werden anschließend durch Zugabe eines Alkylenamins zumindest teilweise umgesetzt. Bevorzugt werden dabei primäre Aminogruppen erhalten. Auch sekundäre sind unter Umständen möglich. Tertiäre oder quarternäre sind nicht beschrieben

45 und nach dem beanspruchten Verfahren auch nicht zugänglich.

DD 117 326 beschreibt die Herstellung quaternisierter Pfropfpoly-
mere mittels einem zweistufigen Verfahren. Es erfolgt zunächst
eine Polymerisation nicht-ionischer ethylenisch ungesättigter
Monomere (3-Chlor-2-hydroxypropylacrylat bzw. Vinylimidazol) in
5 einer Schmelze aus Polyethylenglykol. Die Quaternisierung erfolgt
ausgehend von dem erhaltenen Polymer in einem zweiten Schritt
durch Umsatz mit Triethylamin bzw. Methyliodid. Die Polymere
finden ihren Einsatz in der Herstellung von fotografischen
Gelatine-Halogensilberemulsionsschichten. Eine Verwendung im
10 Bereich der Kosmetik ist nicht beschrieben. Das beschriebene
Verfahren hat Nachteile aus wirtschaftlicher und verfahrens-
technischer Sicht. Zum einen ist die Prozessführung aufgrund
des zweistufigen Verfahrens aufwendig. Zum anderen kann das Ver-
fahren - beispielsweise infolge eines nicht vollständigen zweiten
15 Umsetzungsschrittes - zu Polymeren mit nicht reproduzierbaren
Eigenschaften führen. Der zweite Umsetzungsschritt erfordert
zudem zum Teil giftige Verbindungen, die die Herstellung weiter-
hin erschweren und - insbesondere bei einer Verwendung des Poly-
mers im z.B. kosmetischen Anwendungsbereich - eine Reinigung
20 erzwingen.

WO 00/49998 beschreibt Polymerisationsverfahren von Vinylestern
in polyetherhaltigen Verbindungen wie beispielsweise Polyethylen-
glykol. Zusätzlich können - optional - weitere Monomere wie
25 kationische Monomere eingesetzt werden. Das Verfahren bein-
haltet die anschließende Verseifung des Polymerisates. Bei den
beschriebenen Polymeren ist der Anteil der optional zusätzlich
eingesetzten Monomere auf maximal 50 % beschränkt (s. S. 9 /
Z. 32 ff.). Bevorzugt beträgt er 0 bis 20 %.

30 US 3,990,459 beschreibt kosmetische Zusammensetzungen, die
gepfropfte kationische Polymere beinhalten. Besagte gepfropfte
kationische Polymere werden durch Copolymerisation von 3 bis
95 Gew.-% Dimethylaminoethylmethacrylat, 2 bis 50 Gew.-% Poly-
35 ethylenglykol enthalten und 3 bis 95 Gew.-% eines weiteren Mono-
meres wie z.B. N-Vinylpyrrolidon erhalten. Eine Quaternisierung
von Dimethylaminoethylmethacrylat kann beispielsweise mit
Dimethylsulfat vorgenommen werden. Bei den hier beschriebenen
Polymeren ist der Polyethylenglykolanteil entsprechend dem
40 Anspruch nicht größer als 50 Gew.-%. In den erfindungsgemäßen
Beispielen liegt er sogar deutlich darunter und zwar bei
10 Gew.-%.

US 4,408,301 beschreibt Shampoo-Zusammensetzungen, die
45 gepfropfte kationische Polymere beinhalten. Besagte gepfropfte
kationische Polymere werden durch Copolymerisation von 3 bis
95 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 3 bis 95 Gew.-% Dimethylaminoethyl-

methacrylat und 2 bis 50 Gew.-% Polyethylenglykol erhalten. Eine Quaternisierung von Dimethylaminoethylmethacrylat kann beispielsweise mit Dimethylsulfat vorgenommen werden. Bei den hier beschriebenen Polymeren ist der Polyethylenglykolanteil 5 entsprechend dem Anspruch nicht größer als 50 Gew.-%. In den erfindungsgemäßen Beispielen liegt er sogar deutlich darunter und zwar bei 8,15 bzw. 8,81 Gew.-%.

DE 2 623 692 beschreibt Haarfärbemittel, die gepfropfte 10 kationische Polymere beinhalten. Besagte gepfropfte kationische Polymere werden durch Copolymerisation von N-Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Polyethylenglykol erhalten. Eine Quaternisierung von Dimethylaminoethylmethacrylat kann beispielsweise mit Dimethylsulfat vorgenommen werden. Bevor- 15 zugt werden die Pfropfpolymere durch Copolymerisation von 3 bis 95 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 3 bis 95 Gew.-% Dimethylaminoethylmethacrylat und 2 bis 50 Gew.-% Polyethylenglykol erhalten. Bei den hier beschriebenen Polymeren ist der Polyethylenglykolanteil entsprechend dem Anspruch nicht größer als 50 Gew.-%. In den 20 erfindungsgemäßen Beispielen liegt er sogar deutlich darunter und zwar bei 8,15 bzw. 8,81 Gew.-%.

Für die Konditionierung und Festigung von keratinösen Substanzen wie Haar, Nägel und Haut werden seit Jahren auch synthetische 25 Polymere eingesetzt. Anforderungen an Haarkonditioniermittel sind z.B. eine starke Reduktion der erforderlichen Kämmkraft im nassen wie auch im trockenen Haar, gute Entwirrung beim ersten Durchkämmen (engl. "Detangling") und gute Verträglichkeit mit weiteren Formulierungskomponenten. Anforderungen an Haarfestigerharze sind 30 z.B. eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar und Verträglichkeit mit weiteren Formulierungskomponenten. Schwierigkeiten bereitet die Kombination verschiedener Eigenschaften. So zeigen Polymere mit guten Festigungseigenschaften oftmals geringe Elastizitäten, so dass 35 bei mechanischer Beanspruchung der Frisur die Festigungswirkung durch Schädigung des Polymerfilm oft erheblich beeinträchtigt wird. Zudem werden synthetische Polymere in kosmetischen Formulierungen, die Pigmente oder kosmetisch wirksame Aktivkomponenten enthalten, als Verträglichkeitsvermittler zur Erreichung einer 40 homogenen, stabilen Formulierung eingesetzt.

Trotz der umfangreichen Bemühungen besteht nach wie vor Verbesserungsbefehl bei Polymeren zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung auch bei hoher Luftfeuchtigkeit, guter Auswaschbarkeit und gutem Griff des Haares. Der 45 Verbesserungsbefehl besteht ebenso bei Polymeren zur Erzeugung von gut kämmbarem, entwirrbarem Haar und zur Konditionierung von Haut

und Haar in ihren sensorisch erfassbaren Eigenschaften wie Griff, Volumen, Handhabbarkeit usw. Ferner sind klare wässrige Zubereitungen dieser Polymere wünschenswert, die sich demnach durch eine gute Verträglichkeit mit anderen Formulierungsbestandteilen auszeichnen.

Es bestand demnach die Aufgabe, neue Polymere für insbesondere haarkosmetische Formulierungen bereitzustellen, die einerseits der Frisur eine starke Festigung bei gleichzeitig hoher Elastizität und andererseits dem Haar eine gute Kämmbarkeit bei gleichzeitig voluminösem Aussehen verleihen und mit Wasser klare Zubereitungen ergeben.

Die Aufgabe wird durch die Bereitstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate gelöst.

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von kationischen Polymerisaten, erhältlich durch Polymerisation von

- 3 bis 30 Gew.-% mindestens eines quaternären Stickstoff enthaltenden radikalisch polymerisierbaren Monomers (a1) und/oder eines direkten Vorproduktes (a2) desselben,
- in Gegenwart von 70 bis 97 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung (b) und
- gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und
- gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C
- wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gew.-% beträgt, und wobei bei Verwendung eines Vorproduktes (a2) dieses im Anschluss an oder während der Polymerisation zumindest teilweise in eine Verbindung mit quaternärem Stickstoff (a2') umgesetzt wird,
- wobei das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1), (a2') und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1 beträgt, und wobei sich die Gew.-% der einzelnen Komponenten a1 und/oder a2, b und gegebenenfalls c und d auf jeweils 100 Gew.-% addieren,
- in kosmetischen Zubereitungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Polymerisate, erhältlich durch Polymerisation von

- 5 3 bis 30 Gew.-% mindestens eines kationischen, quarternären radikalisch polymerisierbaren Monomers (a1) und
- in Gegenwart von 70 bis 97 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung (b) und
- 10 gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und
- 15 gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C,
- 20 wobei das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1) und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1 beträgt, wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gew.-% beträgt, und wobei sich die Gew.-% der einzelnen Komponenten a1, b und gegebenenfalls c und d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.
- 25 Umfasst ist auch die Verwendung besagter erfindungsgemäßer Polymerisate in unten aufgeführten Anwendungen, insbesondere in kosmetischen Zubereitungen.
- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft, Verfahren zur
- 30 Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass

- 35 3 bis 30 Gew.-% mindestens eines kationischen, quarternären radikalisch polymerisierbaren Monomers (a1)
- in Gegenwart von 70 bis 97 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung (b) und
- 40 gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und
- 45 gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C,

- polymerisiert wird, wobei das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1) und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1 beträgt, wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gew.-% beträgt, und wobei sich die Gew.-% der einzelnen Komponenten a1, b und gegebenenfalls c und d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

- Die erfindungsgemäßen Polymerisate weisen eine hervorragende
- 10 Trocken- und Nasskämmbarkeit der mit ihnen behandelten Haare auf. Weitere Vorteile sind unter anderem der weiche Griff und die antistatischen Eigenschaften der damit behandelten Oberflächen wie Textilien, Haar, Haut, Papier, Faser- und Vliesmaterialien, aber auch anderen Oberflächen. Pigmenthaltige oder Zubereitungen
- 15 mit kosmetisch wirksamen Aktivkomponenten werden durch die Polymerisate stabilisiert. Ein weiterer Vorteil ist, dass mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten wässrige Zusammensetzungen wie Haarshampoos und Waschgele klar formuliert werden können. Darüberhinaus können die Polymerisate verwendet werden in Form
- 20 von wässrigen oder wässrig/alkoholischen Lösungen, als wässrige Emulsion, Mikroemulsion, Dispersion, opaque oder transparente Gele oder Aerosole.

- Von wesentlicher Bedeutung für die hervorragenden konditionierenden Eigenschaften ist ein Anteil von mindestens 70 Gew.-% an polyetherhaltigen Verbindungen an den erfindungsgemäßen Polymerisaten, die sich dadurch von den in US 3,990,459, US 4,048,301 und DE 26 23 692 offenbarten Polymerisaten deutlich abheben. Die dort beschriebenen Polymere sind den erfindungsgemäßen z.B. hinsichtlich der Kammkraftabnahme bei haarkosmetischen Anwendungen
- 30 deutlichen unterlegen (siehe Vergleichsbeispiel 3).

- Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate kann es während der Polymerisation zu einer Pfropfung auf die
- 35 polyetherhaltigen Verbindungen (b) kommen, was zu den vorteilhaften Eigenschaften der Polymerisate führen kann. Je nach Pfropfungsgrad sind unter den erfindungsgemäß verwendeten Polymerisaten sowohl reine Pfropfpolymerisate als auch Mischungen der o.g. Pfröppolymerisate mit ungepfropften polyetherhaltigen Verbindungen und Homo- oder Copolymerisaten der Monomeren (a1) und gegebenenfalls (a2), (c) und (d) zu verstehen. Dabei heben sich die erfindungsgemäßen Polymerisate bezüglich ihrer Eigenschaften deutlich von Mischungen ab, bei denen die Polymerisation in Gegenwart größerer Wassermengen realisiert wird (siehe Vergleichsversuch 1) oder bei denen die Polyetherkomponente erst
- 45 nach der Polymerisation der Monomere zugegeben wird (siehe Vergleichsversuch 2). Es sind jedoch auch andere Mechanismen als

Pfropfung vorstellbar, die diese veränderten, vorteilhaften Eigenschaften bedingen können.

Als polyetherhaltige Verbindungen (b) können sowohl Polyalkylen-
 5 oxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und weiteren Alkylenoxiden als auch Polyglycerin verwendet werden. Je nach Art der Monomerbausteine enthalten die Polymere folgende Struktureinheiten.

10 $-(CH_2)_2-O-$, $-(CH_2)_3-O-$, $-(CH_2)_4-O-$, $-CH_2-CH(R^6)-O-$,
 $-CH_2-CHOR^7-CH_2-O-$

mit

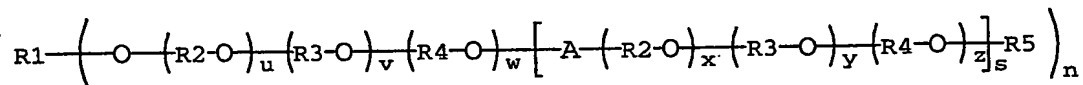
15 R^6 C_1-C_{24} -Alkyl;

R^7 Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$.

Dabei kann es sich bei den Struktureinheiten sowohl um Homo-
 20 polymere als auch um statistische Copolymere und Blockcopolymere handeln.

Bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate der allgemeinen Formel I verwendet,

25



(I)

30

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

35 R^1 Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$, Poly-
 alkoholrest;

R^5 Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$;

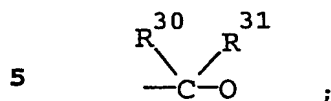
R^2 bis R^4

40 unabhängig voneinander für $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$,
 $-CH_2-CH(R^6)-$, $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$;

R^6 C_1-C_{24} -Alkyl;

45 R^7 Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$;

- A $-C(=O)-O$, $-C(=O)-B-C(=O)-O$, $-CH_2-CH(-OH)-B-CH(-OH)-CH_2-O$,
 $-C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O$,



- B $-(CH_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;

- 10 R^{30} , R^{31}
unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl,
 C_1-C_{24} -Hydroxyalkyl, Benzyl oder Phenyl;

- n 1 wenn R^1 kein Polyalkoholrest ist oder
15 n 1 bis 1000 wenn R^1 ein Polyalkoholrest ist

s 0 bis 1000;

t 1 bis 12;

- 20 u 1 bis 5000;

v 0 bis 5000;

- 25 w 0 bis 5000;

x 0 bis 5000;

y 0 bis 5000;

- 30 z 0 bis 5000.

- Die endständigen primären oder sekundären Hydroxylgruppen der
auf Basis von Polyalkylenoxiden hergestellten Polyether sowie
35 die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können dabei sowohl
in ungeschützter Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen, wie
beispielsweise Mono-, Di-, Tri- oder Polyalkoholen, einer Ketten-
länge C_1-C_{24} bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge C_1-C_{24} ver-
ethert bzw. verestert und gegebenenfalls vernetzt werden oder
40 mit Isocyanaten, Diisocyanaten oder Triisocyanaten zu Urethanen
umgesetzt und gegebenenfalls vernetzt werden.

- Als Alkylreste für R^1 und R^5 bis R^7 seien verzweigte oder unver-
zweigte C_1-C_{24} -Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl,
45 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Di-
methylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methyl-
butyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethyl-
propyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl,

- 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.
- 10 Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte C₁ bis C₁₂-, besonders bevorzugt C₁ bis C₆-Alkylketten genannt.

- Das Molekulargewicht der Polyether liegt im Bereich kleiner
- 15 1000000 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis 100000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 50000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 600 bis 20000.

- Homopolymere aus Ethylenoxid oder Copolymere aus Ethylenoxid und
- 20 Propylenoxid sind besonders bevorzugt, wobei das molare Verhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid bevorzugt in einem Bereich von 1:9 bis 9:1 liegt. Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 9 bis 99 mol-%. Für die bevorzugt einzusetzenden
- 25 Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylenoxid 10 bis 100 mol-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus
- 30 Ethylenoxid und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 10 bis 99 mol-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 90 mol-% und der Anteil an Butylenoxid in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol-%. Neben geradkettigen
- 35 können auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate als polyetherhaltige Verbindungen (b) verwendet werden.

- Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an Polyalkoholresten, z.B. an Pentaerythrit,
- 40 Glycerin oder an Zuckeralkoholen wie D-Sorbit und D-Mannit aber auch an Polysaccharide wie Cellulose und Stärke, Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert. Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.
- 45

Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure mit Molmassen von 1500 bis 25000, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 743 962, als poly-
5 etherhaltige Verbindung zu verwenden. Des weiteren können auch Polycarbonate durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen oder Carbonaten wie z.B. Diphenylcarbonat, sowie Polyurethane durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten verwendet werden.

10

Besonders bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate der allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 100.000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

15

R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-, Polyalkoholrest;

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

20

R² bis R⁴
-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-, -CH₂-CHOR⁷-CH₂-;

R⁶ C₁-C₁₂-Alkyl;

25

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

n 1 wenn R¹ kein Polyalkoholrest ist oder

n 1 bis 8 wenn R¹ ein Polyalkoholrest ist

30

s 0;

u 2 bis 2000;

35 v 0 bis 2000;

w 0 bis 2000.

Ganz besonders bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate
40 der allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 bis 20000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

45

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

R² bis R⁴-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-, -CH₂-CHOR⁷-CH₂-;R⁶ C₁-C₆-Alkyl;

5

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

n 1;

10 s 0;

u 5 bis 500;

v 0 bis 500;

15

w 0 bis 500.

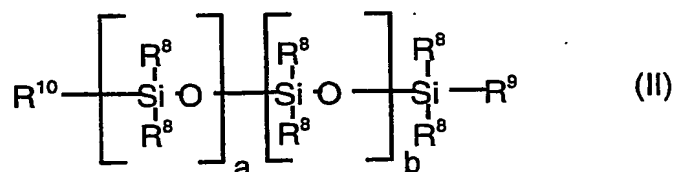
Als Polyether können jedoch auch Silikonderivate eingesetzt werden. Geeignete Silikonderivate sind die unter dem INCI

20. Namen Dimethicone Copolyole oder Silikontenside bekannten Verbindungen wie zum Beispiel die unter den Markennamen Abil[®] (der Fa. T. Goldschmidt), Alkasil[®] (der Fa. Rhône-Poulenc), Silicone Polyol Copolymer[®] (der Fa. Genesee), Belsil[®] (der Fa. Wacker), Silwet[®] (der Fa. Witco, Greenwich, CT, USA) oder Dow Corning (der Fa. Dow Corning) erhältlich. Diese beinhalten Verbindungen mit den CAS-Nummern 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.

Silikone werden in der Haarkosmetik im allgemeinen zur Verbesserung des Griffs eingesetzt. Die Verwendung von polyetherhaltigen Silikonderivaten als Polyether (b) in den erfindungsgemäßen Polymerisaten kann deshalb zusätzlich zu einer Verbesserung des Griffs der Haare führen.

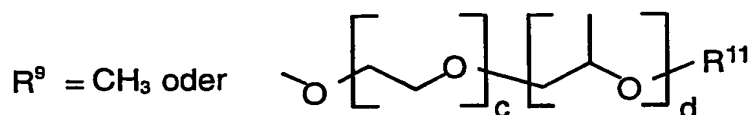
Bevorzugte Vertreter solcher polyetherhaltigen Silikonderivaten sind solche, die die folgenden Strukturelemente enthalten:

40



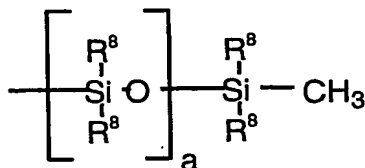
wobei:

45



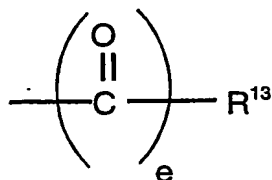
$R^{10} = \text{CH}_3 \text{ oder } R^9$

$R^{11} = \text{H, CH}_3,$



5

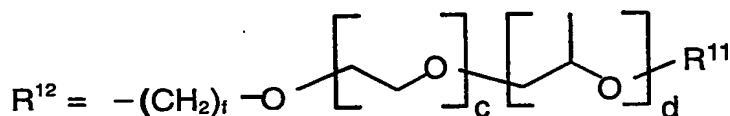
10



15 R^{13} ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder für den Fall $e=0$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

und wobei die Reste R^8 identisch oder unterschiedlich sein können,
20 und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R^{12} sind, wobei:

25



30 mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^8 , R^9 oder R^{10} ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist, und

f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

35

a und b ganze Zahlen derart sind, dass das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,

c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maß-
40 gabe, dass die Summe aus c und d größer als 0 ist, und e 0 oder 1 ist.

Bevorzugte Reste R^9 und R^{12} sind solche, bei denen die Summe aus c+d zwischen 5 und 30 beträgt.

45

Bevorzugt werden die Gruppen R^8 aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, cycloaliphatische Reste, speziell Cyclohexyl, aromatische Gruppen, speziell Phenyl oder Naphthyl, gemischt aromatisch-aliphatische Reste wie Benzyl oder Phenylethyl sowie Tolylyl und Xylyl und R^{12} .

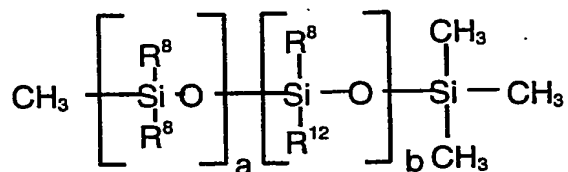
Besonders geeignete Reste R^{11} sind solche, bei denen im Falle von $R^{11} = -(CO)_e-R^{13}$ R^{13} ein beliebiger Alkyl-, Cycloalkyl oder Arylrest bedeutet, der zwischen 1 und 40 C-Atomen besitzt und der weitere ionogene Gruppen wie NH_2 , $COOH$, SO_3H tragen kann.

Bevorzugte anorganische Reste R^{13} sind, für den Fall $e=0$, Phosphat und Sulfat.

15

Besonders bevorzugte polyetherhaltige Silikonderivate sind solche der allgemeinen Struktur:

20



25

Des weiteren können als Polyether (b) auch Homo- und Copolymerisate aus polyalkylenoxidhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Polyalkylenoxid(meth)acrylate, Polyalkylenoxidvinylether, Polyalkylenoxid(meth)acrylamide, Polyalkylenoxidallylamide oder Polyalkylenoxidvinylamide verwendet werden. Selbstverständlich können auch Copolymerisate solcher Monomere mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden.

Als polyetherhaltige Verbindungen b) können aber auch Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen mit Alkylenoxiden eingesetzt werden. Als Alkylenoxide werden in diesem Fall bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen, besonders bevorzugt Ethylenoxid verwendet. Als Polyethylenimine können Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 300 bis 20000, bevorzugt 500 bis 10000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 5000, eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis zwischen eingesetztem Alkylenoxid und Polyethylenimin liegt im Bereich von 100 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt im Bereich 50 : 1 bis 0,5 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich 20 : 1 bis 0,5 : 1.

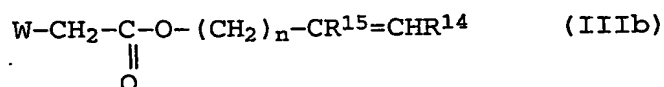
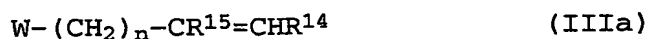
Bei dem Polyether (b) handelt es sich am meisten bevorzugt um ein Homopolymerisat von Ethylenoxid oder um ein Blockcopolymerisat von Ethylenoxid/Propylenoxid mit einem Molekulargewicht unter 100000 g/mol vorzugsweise unter 20000 g/mol. Die Blöcke können in der Form A-B oder A-B-A oder B-A-B oder anderen Kombinationen vorliegen.

Für die Polymerisation in Gegenwart der Polyether (b) werden als Komponente (a1) radikalisch polymerisierbare Monomere mit mindestens einem quaternären Stickstoff eingesetzt. Quaternärer Stickstoff meint im Rahmen dieser Erfindung Stickstoff, an den vier organische Reste kovalent gebunden sind. Beispielfhaft seien als geeignete Monomere mit einem quaternären Stickstoff zu nennen:

15

- 1) Quaternäre Vinylamine der allgemeinen Formeln (IIIa) und (IIIb) sowie deren Salze:

20



25

wobei gilt:

30

R^{14} und R^{15} sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C_1 - C_8 linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl. Bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

n ist 0, 1 oder 2,

35

W ist $-N(R^{16})_3$ / X^- oder $-\overset{+}{N} \langle \text{Benzolring} \rangle X^-$

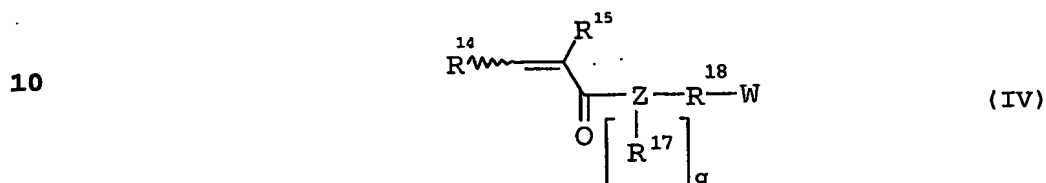
40

wobei die Reste R^{16} identisch oder verschieden ausgewählt werden können aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_{40} linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, Formyl, C_1 - C_{10} linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl, bevorzugt sind Methyl, Ethyl und n-Propyl,

45

X- ist ein Anion, bevorzugt ein Anion das kosmetisch verträglich ist. Bevorzugt sind als Anion Acetat, Methylsulfat oder Halogenid wie insbesondere Chlorid oder Bromid.

- 5 2) Quaternäre N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate und quaternäre N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylamide und -methacrylamide der allgemeinen Formel (IV) sowie deren Salze.



15 wobei R^{14} , R^{15} und W die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel IIIa und IIIb haben, und

R¹⁷ = Wasserstoff oder Methyl,

R¹⁸ = Alkylen oder Hydroxyalkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkyl, bevorzugt C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈, CH₂-CH(OH)-CH₂

$$q = 0 \text{ oder } 1$$

$z =$ Stickstoff für $g = 1$ oder Sauerstoff für $g = 0$

25 Die erfindungsgemäß umfassten Amide können unsubstituiert,
N-Alkyl oder N-Alkylamino monosubstituiert oder N,N-dialkyl-
substituiert oder N,N-dialkylaminodisubstituiert vorliegen,
worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C₁-C₄₀ linearen,
C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen, oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Ein-
30 heiten abgeleitet sind.

Bevorzugte Monomere der Formel (IV) sind die Salze von N,N,N-Trimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminoethyl-(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminododecyl(meth)acrylat.

40 Ferner sind bevorzugt die Salze von N-[3-(Trimethylamino)-
propyl]methacrylamid und N-[3-(Trimethylamino)propyl]acryl-
amid, N-[3-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(Tri-
methylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Trimethylamino)-
dodecyl]methacrylamid, N-[3-(Triethylamino)propyl]methacryl-
45 amid und N-[3-(Triethylamino)propyl]acrylamid.

45 amid und N-[3-(Triethylamino)propyl]acrylamid.

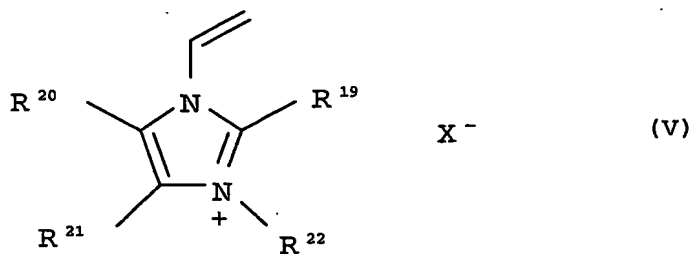
Weiterhin bevorzugt sind (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid.

- 5 Ganz besonders bevorzugt sind N,N,N-Trimethylaminoethylmethacrylat und N-[3-(Trimethylamino)propyl]methacrylamid.

- 3) Quaternäre N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel (V) sowie deren Salze,

10

15



wobei

20

R¹⁹ bis R²¹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

R²² für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

25

und X⁻ für ein Anion steht, bevorzugt ein Anion das kosmetisch verträglich ist. Bevorzugt sind als Anion Acetat, Methylsulfat oder Halogenid wie insbesondere Chlorid oder Bromid.

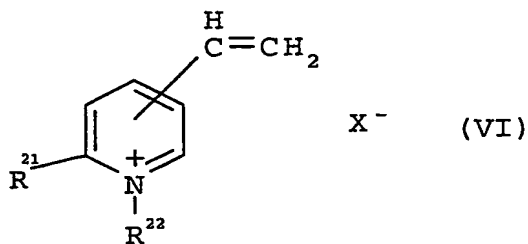
30

Besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat.

- 4) Quaternäre Vinylpyridine der allgemeinen Formel (VI) sowie deren Salze, R²¹, R²² und X⁻ die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel V haben.

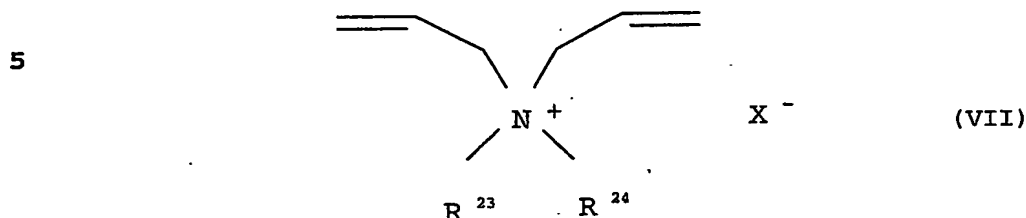
35

40



45

- 5) Weitere geeignete Monomere sind Diallylamine der allgemeinen Formel (VII) sowie deren Salze



10

wobei R²³ und R²⁴ jeweils und unabhängig voneinander C₁- bis C₂₄-Alkyl sein können und X⁻ die gleiche Bedeutung wie in Formel (V) hat. Besonders bevorzugt ist N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid.

15

Selbstverständlich können auch Mischungen der verschiedener Monomeren (a1) aus den oben genannten Gruppen miteinander (und ggf. weiteren Monomeren) polymerisiert werden.

- 20 Besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat und N,N-Dimethyl-N,N-diallyl-ammoniumchlorid, sowie Mischungen der vorgenannten. Ganz besonders bevorzugt sind für (a1) Mischungen aus 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat und N,N-Dimethyl-N,N-diallyl-
- 25 ammoniumchlorid.

- Direkte Vorprodukte (a2) für die Komponente (a1) umfasst allgemein all solche radikalisch polymerisierbaren Monomere, die durch eine Umsetzung in ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit einem quaternären Stickstoff umgesetzt werden können. Für die infolge erhaltenen Verbindungen (a2') gelten die gleichen Definitionen wie sie oben für (a1) gegeben sind. Für die als direkte Vorprodukt für (a1) in Frage kommende Komponente (a2) seien folgende radikalisch polymerisierbare Monomere bevorzugt
- 30 genannt:

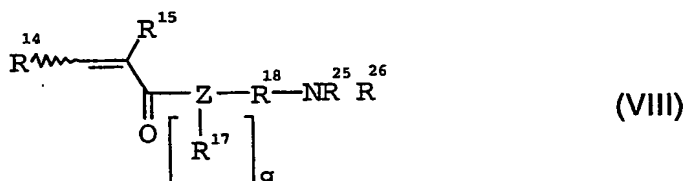
- 1) Ungesättigte primäre, sekundäre oder tertiäre Amine

- Die zu den erfindungsgemäßen Polymerisaten führende Quaternisierung der Amine kann beispielsweise durch Umsetzung der in den Monomeren (a2) enthaltenen Aminogruppen mit Alkylhalogenide mit vorzugsweise 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe realisiert werden. Besonders bevorzugt werden eingesetzt Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, wie insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Andere zur Quaternisierung
- 40
- 45

geeignete Agentien umfassen Dialkylsulfate wie insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Eine Quaternisierung basischer Aminogruppen kann ferner mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxide oder Propylenoxide in Gegenwart von Säuren realisiert werden. Am meisten werden als Agentien für die Quaternisierung eingesetzt: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Ferner ist eine Umsetzung mit quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (XII) möglich (s.u.)

Beispielhaft jedoch nicht einschränkend seien für die als Monomere (a2) geeigneten Amine zu nennen:

a) Aminoalkylacrylate- und -methacrylate und Aminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (VIII)



wobei für R¹⁴ bis R¹⁸ die für Formel (IV) gegebenen Definitionen gelten und R²⁵ bzw. R²⁶ jeweils und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Formyl, C₁-C₁₀ linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl. Bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl und Benzyl.

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkyl-amino monosubstituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylaminodisubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen, oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylaminogruppen quaternisiert werden.

Bevorzugte Comonomere der Formel (VIII) sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-dimethylamino-

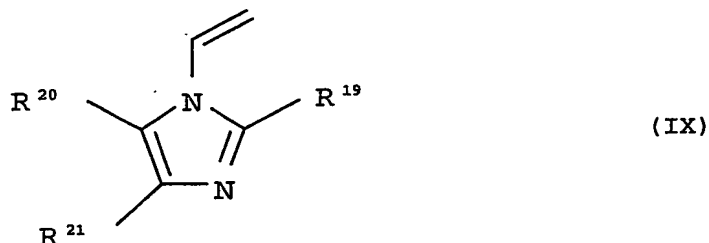
octyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)-acrylat.

Ferner sind bevorzugt N-[3-(dimethylamino)propyl]-methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(Dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Dimethylamino)dodecyl]-methacrylamid, N-[3-(Diethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Diethylamino)propyl]acrylamide.

Ganz besonders bevorzugt sind N,N-Dimethylaminoethyl-methacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-Methylaminoethylmethacrylat, N-[3-(Methylamino)-propyl]methacrylamid, Aminoethylmethacrylat und N-[3-aminopropyl]methacrylamid.

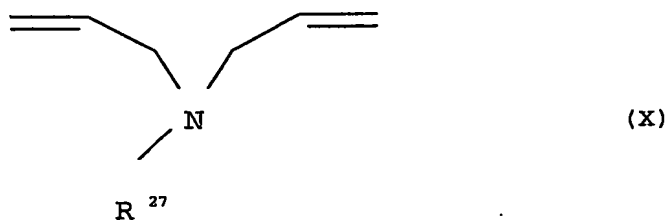
Bevorzugt erfolgt bei den obengenannten Monomeren eine Quaternisierung unter Verwendung Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

- b) N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel IX, wobei für R^{19} bis R^{21} unabhängig voneinander die für Formel (V) gegebenen Definitionen gelten.



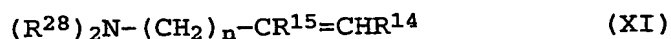
Besonders bevorzugt sind N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol und eine Quaternisierung mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

- c) Diallylamine der allgemeinen Formel (X)



mit R^{27} = Wasserstoff oder C_1 - bis C_{24} -Alkyl. Besonders bevorzugt ist N,N-Diallylamin und eine Quaternisierung mit Methylchlorid oder Methylsulfat.

- 5 d) Ferner kann (a2) ausgewählt sein aus Verbindungen wie 1,3-Divinylimidazolid-2-on oder N-Disubstituierte Vinylaminen der allgemeinen Formel (XI):



10

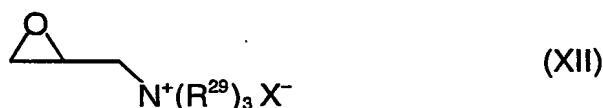
wobei R^{14} , R^{15} und n die gleich Bedeutung wie in den Formeln (IIIa) und (IIIb) haben, und die Reste R^{28} ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff C_1 - C_{40} linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, Formyl, C_1 - C_{10} linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl. Bevorzugt sind Methyl, Ethyl, n-Propyl und Benzyl. Dabei gilt, wenn $n=0$, dass nicht beide Reste R^{28} gleichzeitig Wasserstoff sind.

20

2) Ungesättigte Säuren

- 25 Quaternäre Amine können durch Umsetzung von Säuren, wie sie beispielsweise durch Verwendung von ungesättigten Säuren wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure als Ausgangsverbindung (a2) eingebracht würden, mit einem quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (XII) erhalten werden.

30



35

Dabei ist R^{29} bevorzugt C_1 - bis C_{40} -Alkyl. Bevorzugt wird 2,3-Epoxypropyl-trimethylammoniumchlorid bzw. 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid eingesetzt. Die Epoxide der Formel XI können auch in situ durch Umsetzung der entsprechenden Chlorhydrine mit Basen, beispielsweise Natriumhydroxid, erzeugt werden.

40

Entsprechend können auch Hydroxy- und/oder Aminogruppen enthaltende Monomere (a2) umgesetzt werden. Bevorzugt sind Hydroxylgruppen der Polyvinylalkohol-Einheiten und Vinylamin-Einheiten, entstanden durch Hydrolyse von Vinylformamid.

45

- 3) Halogenide radikalisch polymerisierbarer Monomere, wie beispielsweise Halogenalkylacrylate oder Halogenalkylmethacrylate. Bevorzugt sind Chlor-, Brom- oder Iodverbindungen. Beispielhaft jedoch nicht einschränkend sei zu nennen
- 5 3-Chlor-2-hydroxypropylacrylat. Die Umsetzung zu quaternären Aminen erfolgt durch Reaktion mit Aminen z.B. Trialkylaminen wie beispielsweise Trimethylamin oder Triethylamin.

Selbstverständlich können auch Mischungen der jeweiligen Mono-
10 meren aus der Gruppe (a2) polymerisiert werden. Am meisten bevorzugte Monomere (a2) umfassen N-Vinylimidazol, N,N-Diallylamin und Aminoethylmethacrylat.

- Die Umsetzung der Verbindungen (a2) zu quaternären Aminen
15 (infolge a2') kann während oder nach der Reaktion erfolgen. Bei einer nachfolgenden Umsetzung kann das intermediäre Polymerisat zunächst isoliert oder - bevorzugt - unmittelbar umgesetzt werden. Die Umsetzung kann vollständig oder teilweise erfolgen. Dabei werden bevorzugt mindestens 10 %, besonders bevorzugt
20 mindestens 50 %, am meistens bevorzugt mindestens 80 % der Verbindung (a2) zu quaternären Aminen (a2') überführt. Der Anteil der Umsetzung zu quaternären Aminen ist bevorzugt um so höher, je geringer die Wasserlöslichkeit des Monomers (a2) ist. Liegt die Wasserlöslichkeit des Monomers (a2) unter 60 g/l so wird
25 die Umsetzung so durchgeführt, dass das Verhältnis der Summe der Monomere (a2') und ggf. (a1) und (c) zu der Summe der Monomere (a2) und (d) mindestens 2 zu 1 beträgt, bevorzugt 4 zu 1, besonders bevorzugt 10 zu 1.
- 30 Die den quaternären Stickstoff enthaltenden polymerisierbaren Monomer (a1) und/oder deren Vorprodukte (a2) können daneben auch in Mischung mit einem oder mehreren, ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Comonomeren (c) und/oder (d) eingesetzt werden, wobei im Endprodukt das molare Verhältnis der Summe der
35 monomeren Einheiten a1 und/oder a2 und ggf. c zu der Summe der Monomeren d mindestens 2 zu 1 beträgt. Bevorzugt beträgt das Verhältnis mindestens 4 zu 1, ganz besonders bevorzugt mindestens 10 zu 1, am meisten bevorzugt mindestens 20 zu 1.
- 40 Als Monomere (c) kommen grundsätzlich alle hydrophilen Monomere mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb von 60 g/l bei 25°C in Frage, die mit den Monomeren (a1) und ggf. (a2) und (d) copolymerisierbar sind. Es handelt sich bevorzugt um ethylenisch ungesättigte Monomere. Verschiedene als Monomere (c) geeignete Monomere sind
45 unter anderem beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, Kapitel "Polyacrylates", S. 157-178, 5. Auflage, 1992, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland.

Der Begriff ethylenisch ungesättigt bedeutet, daß die Monomere zumindest eine radikalisch polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung besitzen, die mono-, di-, tri- oder tetra-substituiert sein kann.

5

Bei den Monomeren (c) handelt es sich vorzugsweise um

i) N-Vinyllactame, bevorzugt mit einem 5 bis 7-Ring, wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam,

10

ii) acyclische N-Vinylcarbonsäureamide, bevorzugt mit 2 bis 6 C-Atomen, wie z.B. N-Vinylformamid, N-Ethyl-N-vinylacetamid oder N-Methyl-N-vinylacetamid,

15 iii) Hydroxyalkylacrylate, bevorzugt mit 2 bis 6 C-Atomen, wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Butandiolmonoacrylat,

20

iv) ethylenisch ungesättigte Amide, wie beispielsweise Acrylamid oder Methacrylamid,

v) N-Vinylimidazol,

25

vi) Ungesättigte Säuren, bevorzugt Carbon- oder Sulfonsäuren, wie beispielsweise Acrylsäure, Maleinsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

vii) Ungesättigte Amine wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminomethacrylat.

30

Ferner können beliebige Mischungen verschiedener Monomere (c) eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Monomere (c) sind N-Vinyllactame und N-Vinylimidazol. Ganz besonders bevorzugt ist N-Vinylpyrrolidon.

35

Als Monomere (d) kommen grundsätzlich alle hydrophoben Monomere mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C in Frage, die mit den Monomeren (a1) und ggf. (a2) und (c) copolymerisierbar sind. Es handelt sich bevorzugt um ethylenisch ungesättigte Monomere. Verschiedene als Monomere (d) geeignete Monomere sind unter anderem beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, Kapitel "Polyacrylates", S. 157-178, 5. Auflage, 1992, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland.

45

Hierbei handelt es sich insbesondere um

- 1) C₁-C₁₀-Alkylester monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Carbonsäuren, insbesondere die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure. Die Ester können abgeleitet sein von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexan-1-ol, n-Octanol, n-Decanol, 2-Propylheptan-1-ol, Cyclohexanol, 4-tert.-Butylhexanol oder 2,3,5-Trimethylcyclohexanol. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methyl-ethacrylat, Ethyl-ethacrylat, n-Butyl-ethacrylat, iso-Butyl-ethacrylat, t-Butyl-ethacrylat, 2-Ethylhexyl-ethacrylat, Decyl-ethacrylat, Stearylacrylat, Stearyl(meth)acrylat. Ester können auch von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen abgeleitet sein, so lange sie die Löslichkeitsanforderungen für Monomere (d) genügen. Beispielfhaft seien Ester von Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin und 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol, (Alkyl)Polyethylenglykolen, (Alkyl)Polypropylenglykolen oder ethoxylierten Fettalkoholen, beispielsweise C₁₂-C₂₄-Fettalkoholen umgesetzt mit 1 bis 200 Ethylenoxid-Einheiten zu nennen.
- 2) Di-C₁-C₁₀-alkylester ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure mit den oben unter 1) genannten C₁-C₁₀-Alkanolen oder C₅-C₁₀-Cycloalkanolen, z.B. Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäuredi-n-butylester.
- 3) Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere. Besonders bevorzugt sind vinylaromatische Verbindungen wie Styrol und alpha-Methylstyrol, die gegebenenfalls am aromatischen Ring einen oder mehrere Substituenten aufweisen können, die bevorzugt ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, Halogenatomen, insbesondere Chlor, und/oder Hydroxylgruppen.

- 4) Vinyl-, Vinyliden- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Allylchlorid.
- 5) Vinyl-, Allyl- und Methallylester von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclische Carbonsäuren aliphatischer, gesättigter oder ungesättigter Natur. Als Carbonsäuren bevorzugt sind z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Undecylensäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerin-säure, Cerotinsäure sowie Melissensäure. Bevorzugt werden Vinylester der oben genannten C₁-C₁₂-Carbonsäuren, insbesondere der C₁-C₆-Carbonsäuren, verwendet. Ganz besonders bevorzugt sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl-decanoat, Vinyllaurat und Vinylstearat sowie die entsprechenden Allyl- und Methallylester. Am meisten bevorzugt ist Vinylacetat.
- 6) Vinyl-, Allyl- und Methallylether linearer oder verzweigter, aliphatischer Alkohole mit 2 bis 20 C-Atomen, z.B. Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyl-dodecylether, Vinylhexadecylether und Vinylstearylether.
- 7) Monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, sofern sie eine Löslichkeit in Wasser von unter 60 g/l bei 25°C aufweisen, wie beispielsweise Acrylamidoglycolsäure, Fumarsäure oder Crotonsäure.
- Ferner können beliebige Mischungen verschiedener Monomere (d) eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Monomere (d) sind Vinylacetat, Methylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat.
- Zusätzlich zu den oben genannten Comonomeren können als Comonomere (c) oder (d) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige Makromonomere mit ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Gruppen oder Alkyloxazolinmakromonomere eingesetzt werden, wie sie zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben sind. Des Weiteren können fluorhaltige Monomere, wie sie beispielsweise in der EP 558423 beschrieben sind, vernetzend wirkende oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in Kombination oder alleine eingesetzt werden. Die Zuordnung zu den Gruppen (c) oder (d) erfolgt entsprechend ihrer Löslichkeit.

Dem Fachmann ist bewusst, dass ein Monomer (a2) in die Gruppe der Monomere (c) oder (d) fallen kann, solange (a2) nicht in ein quaternäres Amin (a2') umgesetzt wurde.

- 5 Die basischen Monomere (c) oder (d) können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronen-
10 säure, neutralisiert werden.

- Als Regler können die üblichen dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie zum Beispiel Schwefelverbindungen (z.B.: Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecyl-
15 mercaptan), sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, verwendet werden.

- Es können gegebenenfalls auch thiolgruppenhaltige Silikon-
20 verbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden silikonfreie Regler eingesetzt.

- Als Monomere (a1), (a2), (c) oder (d) können auch vernetzende
25 Monomere eingesetzt werden, beispielsweise Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Vinyl-
30 ether oder Allylether. Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen. Ferner geeignet sind Amide der Acryl-
35 und Methacrylsäure und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen, wie zum Beispiel 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan. Ferner sind Triallylamin, N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen. Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan,
40 Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

- Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehr-
45 wertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehr-

wertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

Ein ganz besonders bevorzugter Vernetzer ist Divinylethylen-
5 harnstoff.

Die vernetzenden Monomeren werden in einer Menge von kleiner als 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Ausgangsstoffe a) bis d), eingesetzt. Besonders bevorzugt werden weniger als 3 Gew.-% und
10 ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% vernetzendes Monomer eingesetzt

Bei der Polymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können gegebenenfalls auch andere Polymere, wie zum
15 Beispiel Polyamide, Polyurethane, Polyester, Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, zugegen sein. Beispiele für solche zum Teil auch in der Kosmetik eingesetzten Polymeren sind die unter den Handelsnamen bekannten Polymere Amerhold™, Ultrahold™, Ultrahold Strong™, Luviflex™ VBM, Luvimer™,
20 Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™ oder Eastma AQ™. Ferner können kationische Guar-derivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

25 Die erfindungsgemäßen Comonomere (c) und/oder (d) können, sofern sie ionisierbare Gruppen enthalten, vor oder nach der Polymerisation, zum Teil oder vollständig mit Säuren oder Basen neutralisiert werden, um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

30 Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkalihydroxide sowie Ammoniak, organische Basen wie Aminoalkohole speziell 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Monoethanolamin, Diethanol-
35 amin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tri[(2-hydroxy)1-Propyl]amin, 2-Amino-2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-Propandiol sowie Diamine, wie zum Beispiel Lysin, verwendet werden.

40 Zur Herstellung der Polymerisate können die Monomeren der Komponente a1) in Gegenwart der Polyether sowohl mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren als auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, polymerisiert werden.

- Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidcarbamate, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutyrate, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidonopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat.

Bevorzugt werden organische Peroxide eingesetzt.

- Die verwendeten Mengen an Initiator bzw. Initiatorgemischen bezogen auf die eingesetzten radikalisch polymerisierbaren Monomeren (a1, a2, c, d) liegen zwischen 0,01 und 100 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew.-%.
- Die Polymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 140°C, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 110°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, vorzugsweise zwischen 1 und 5 bar, ablaufen. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur so gewählt, dass sie zumindest der Schmelztemperatur der polyetherhaltige Verbindung (b) unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen entspricht, so dass die Reaktion in einer Schmelze von (b) durchgeführt werden kann.
- Die Polymerisation kann beispielsweise als Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation durchgeführt werden, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind. Bevorzugt ist die Polymerisation in Substanz, wobei die Polymerisation von a1 und ggf. a2, c und/oder d in Gegenwart von b durchgeführt wird. Dabei ist der Gehalt an Wasser im Reaktionsgemisch während der Polymerisation kleiner als 20 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 15 %, besonders bevorzugt kleiner als 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt kleiner als 5 Gew.-%. Bevorzugt wird unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen

gearbeitet und eine Polymerisation in Substanz durchgeführt.

"Im wesentlichen wasserfrei" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass neben dem in den Ausgangsprodukten enthaltenen Wasser kein zusätzliches Wasser in das Reaktionsgemisch eingebracht wird.

- 5 "Während der Polymerisation" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die radikalische Polymerisation der radikalisch polymerisierbaren Monomere noch nicht abgeschlossen ist. Dabei wird eine Polymerisation solange als nicht abgeschlossenen betrachtet, solange der Gehalt an Restmonomeren im Vergleich zu der Ausgangs-
- 10 menge an Monomeren noch größer ist als 50 %, bevorzugt größer als 30 %, besonders bevorzugt größer als 10 %, ganz besonders bevorzugt größer als 5 %, am meisten bevorzugt größer als 2 %. Nach Abschluss der Polymerisation gemäß obiger Definition ist es möglich dem Reaktionsgemisch Wasser auch in höheren Mengen (d.h. zu
- 15 mehr als 20 Gew.-% am Reaktionsgemisch) zuzusetzen.

- Bei der besonders bevorzugten Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, dass man mindestens ein Monomer der Gruppe (a1) und/oder (a2) und/oder eventuell weiteren Comonomeren der Gruppen
- 20 (c) und/oder (d) in der polyetherhaltigen Verbindung (b) löst und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Mischung auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 % des zu polymerisierenden Gemisches aus der polyetherhaltigen Verbindung
- 25 (b), mindestens einem Monomeren der Gruppe (a1) und/oder (a2), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppen (c) und/oder (d) und Initiator vorlegt, das Gemisch auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation
- 30 zugibt. Die Polymerisate können - am meisten bevorzugt - auch dadurch erhalten werden, daß man die polyetherhaltigen Verbindungen der Gruppe (b) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe (a1) und/oder (a2), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppen (c)
- 35 und/oder (d) und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.

Für die Polymerisation können Emulgatoren zugesetzt werden.

- 40 Als Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nicht-ionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 18 liegt. Zur Definition des HLB-Werts wird auf die Veröffentlichung von Griffin WC (1954) J Soc Cosmetic Chem Band 5, S.249 hingewiesen. Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Polymerisat, beträgt
- 45 0 bis 10 Gew.-%. Vorzugsweise werden für die Polymerisation keine Tenside zugesetzt.

Die Polymerisationen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können in Gegenwart mindestens eines nicht-wässrigen, organischen Lösungsmittels oder in Mischungen aus mindestens einem organischen Lösemittel und Wasser durchgeführt werden.

- 5 Bevorzugt verwendet man pro 100 Gew.-Teile der Summe der Edukte (a1 und/oder a2, b, und gegebenenfalls c und d) 5 bis 2000, vorzugsweise 10 bis 500 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Iso-
- 10 propanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan.

- 15 Bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 1) 3 bis 30 Gew.-% mindestens eines Monomers mit quaternären Aminogruppen (a1) und

20

- 2) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c) und

- 3) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (d) in Gegenwart von

25

- 4) 70 bis 97 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung,

- 30 wobei sich für eine definierte Polymerisation die Gew.-% der einzelnen Komponenten a1 - d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

Besonders bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

35

- 1) 4 bis 12 Gew.-% mindestens eines Monomers mit quaternären Aminogruppen (a1) und

- 2) 0 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c)

40

- 3) 0 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren in (d) Gegenwart von

- 45 4) 88 bis 96 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung,

wobei sich für eine definierte Polymerisation die Gew.-% der einzelnen Komponenten a1 und b auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

Die K-Werte der Polymerisate sollen im Bereich von 10 bis 300, bevorzugt 11 bis 100, besonders bevorzugt 15 bis 60 liegen. Der jeweils gewünschte K-Wert läßt sich in an sich bekannter Weise durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen. Die K-Werte werden bestimmt nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64, und 71 bis 74 (1932) in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegen. Auch andere Löse-
mittel anstelle von N-Methylpyrrolidon können verwendet werden. Besonders bevorzugt ist Ethanol. Die oben angegebenen Grenzen beziehen sich bevorzugt auf die Bestimmung 1 %iger Polymer-
lösungen in Ethanol.

Nach der Umsetzung können die Polymerlösungen zur Entfernung von beispielsweise Restmonomeren wasserdampfdestilliert werden. Nach der Wasserdampfdestillation erhält man je nach Menge der quaternisierten Aminogruppen und der Art der Polyether (b) wässrige Lösungen oder Dispersionen. Der Erhalt wässriger Lösungen ist bevorzugt. Vorteilhafterweise werden den erfindungsgemäßen Polymerisaten aus Gründen einer besseren Handhabbarkeit nach Beendigung der Polymerisation Wasser zugesetzt. Dabei beträgt der Gehalt an Polymerisat bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%.

Die Polymerisate können durch verschiedene Trocknungsverfahren wie z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Als Trocknungsverfahren wird bevorzugt die Sprühtrocknung eingesetzt. Aus dem so erhaltenen Polymer-Trockenpulver läßt sich durch Lösen bzw. Redispergieren in Wasser erneut eine wässrige Lösung bzw. Dispersion herstellen. Die Überführung in Pulverform hat den Vorteil einer besseren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transport-
möglichkeit sowie eine geringere Neigung für Keimbefall.

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren polyetherhaltigen Polymerisate können vorteilhaft zu zahlreichen Zwecken verwendet werden. Beispielfhaft seien genannt eine
Verwendung

a) in kosmetischen Zubereitungen

b) in Arzneimitteln und anderen therapeutisch-medizinischen
Zubereitungen

- c) in Formulierungen für Reinigungsmittel, Desinfektionsmitteln oder Geschirrspülmittel.
- d) in Textil- und/oder Teppichpflegemitteln z.B. in Weichspülern
5 oder in Wasch- und Pflegemitteln
- e) als Stabilisatoren für beispielsweise Dispersionen z.B. bei der Durchführung von Polymerisationen in wässriger Lösung oder Emulsion
10
- f) als Stabilisator für die Herstellung fotografischer Emulsionen
- g) als Flockungsmittel beispielsweise bei der Abwasserbehandlung
15
- h) als Hilfsmittel zur Papierherstellung insbesondere zur Herstellung von Papieren für die Verwendung in "Ink Jet" Verfahren
- 20 i) in der Färbeindustrie als Zusatz zu Farben oder Tinten
- j) als Feuchthaltemittel oder Gelbildner
- k) als Gelantineersatzstoff
25
- l) als Verdickungsmittel
- m) als Dehydrierungsmittel
- 30 Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyalkylenoxid- bzw. Polyglycerin-haltigen Polymerisate eignen sich insbesondere hervorragend zur Verwendung in kosmetischen Formulierungen, insbesondere haarkosmetischen Formulierungen.
- 35 Der Begriff der kosmetischen Formulierungen ist breit zu verstehen und meint all solche Zubereitungen, die sich zum Auftragen auf Haut und/oder Haare und/oder Nägel eignen und einen anderen als einen ausschließlich medizinisch-therapeutischen Zweck verfolgen.
- 40
- Haarkosmetische Formulierungen umfasst insbesondere Stylingmittel und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarschäume (engl. Mousses), (Haar)gelen oder Haarsprays, Haarlotionen, Haarspülungen, Haarshampoos, Haar-
45 emulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Haarfärbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je

nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion oder Wachs appliziert werden.

- 5 Weitere kosmetische Zubereitungen umfassen beispielsweise Conditioner für die Haut, z.B. in Haut- bzw. Körperpflegemitteln, Schaum- und Duschbädern. Ferner umfasst ist die Verwendung in der Mundhygiene und anderen Hygiene-Formulierungen, in Anti-Akne-mitteln, in Sonnenschutzmitteln, in Bräunungsmitteln, in pigment-
10 haltigen Formulierungen der dekorativen Kosmetik, in Antifalten-mitteln, in Hautstraffungsmitteln, in Deodorantien.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform

15

- a) 0,05 - 20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- b) 20 - 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0 - 79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

- 20 Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

- Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer,
25 grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächen-aktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe,
30 UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweiß-hydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuch-thaltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche
35 Additive.

Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungs-gemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz

- 40 spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispiels-weise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren

- 45 Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luviset® P.U.R.) und

Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, Strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM).

10

Weiterhin umfasst die Gruppe der zur Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten geeigneten Polymere beispielhaft Balance® CR (National Starch; Acrylatcopolymer), Balance® 0/55 (National Starch; Acrylatcopolymer), Balance® 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylen/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP/National Starch; VP/Vinyl Caprolactam/DMPA Acrylatcopolymer), Allianz® LT-120 (ISP/Rohm & Haas; Acrylat/Cl-2 Succinat/Hydroxyacrylat-Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloyl ethylbetain/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Maleinsäure) in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/Octylacrylamid-Copolymer), Amphomer® 28-4910 (National Starch; Octyl-acrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymer), Advantage® HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinyl caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Acudyne® 258 (Rohm & Haas; Acrylat/Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Luviset® PUR (BASF, Polyurethane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ48 (Eastman).

Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

35

Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

45

Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyl-trimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere
5 geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

10

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyaryl-
15 alkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

20

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas). In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Zubereitungen

25

- a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- b) 20 - 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0 - 70 Gew.-% eines Treibmittel
- d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile

30

Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

35

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaarschäume enthält

- a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- 40 b) 55 - 94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 5 - 20 Gew.-% eines Treibmittel
- d) 0,1- 5 Gew.-% eines Emulgators
- e) 0 - 10 Gew.-% weitere Bestandteile

45

Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch oder amphoter sein.

5

Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z.B. Laureth-4; Cethethe, z.B. Cetheth-1, Polyethylenglycolcetyl ether; Cethearethe, z.B. Cetheareth-25, Polyglycolfettsäureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von

10 Fettsäuren, Alkylpolyglycoside.

Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyltrimethyl-2-hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimoniummethylsulfat, Quaternium-1

15 bis x (INCI).

Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfo-

20 succinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, 25 Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung

30 kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates

b) 60 - 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol

c) 0,05 - 10 Gew.-% eines Gelbildners

35 d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z.B. Hydroxy-

40 propylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium-32 (and) Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates Copolymer (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl

45 Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (and) Propylene

Glycole Dicaprate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können auch in Shampoo-
5 formulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel eingesetzt werden. Als Konditioniermittel eignen sich insbesondere Polymere mit kationischer Ladung. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- 10 a) 0,05 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- b) 25 - 94,95 Gew.-% Wasser
- c) 5 - 50 Gew.-% Tenside
- c) 0 - 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- d) 0 - 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

15

In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

- 20 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und
- 25 Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

30

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamin-

35 dodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate,

40 Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

- 45 Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder ver-

zweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder

5 Sorbitanetherester geeignet.

Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

10

In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditioniermittel in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise kationische Polymere mit der Bezeichnung

- 15 Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinyl-
- 20 pyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane,
- 25 Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA). Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

30

Ausführungsbeispiele

- Nachfolgende Beispiele belegen die verbesserten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate im Vergleich zu Polymerisaten
- 35 bei denen entweder Wasser in größeren Mengen im Reaktionsgemisch vorlag oder die Polyetherkomponente erst nach Polymerisation der einzelnen Monomere hinzugegeben wurde.

Eingesetzt wurden:

40

- a) Vinylimidazol quaternisiert mit Dimethylsulfat, 45 %ige Lösung in Wasser (infolge "QVIXDMS")
- b) Diallyldimethylammoniumchlorid, 65 %ige Lösung in Wasser
- 45 (infolge "DADMAC")

- c) Pluronic® PE 4300 Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Block-copolymer (BASF Aktiengesellschaft)
- d) Pluriol® E 600 Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 600
5 (BASF Aktiengesellschaft)
- e) Wako V 50 Azostarter der Fa. Wako Chemicals GmbH

10 Beispiel 1: Herstellung eines kationischen Polymerisates nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Hergestellt wurde ein kationisches Polymerisat mit der mengenmäßigen Zusammensetzung Pluronic PE 4300:QVIXDMS:DADMAC = 92 : 7 : 1. Als Monomere (a1) wurden QVIXDMS und DADMAC im
15 Verhältnis 7 : 1 eingesetzt. Der Wassergehalt während der Polymerisation betrug 7 Gew.-%.

			Einsatzstoffkonz
20	Vorlage	Pluronic PE 4300	152,3 g 100 %
	Zulauf 1		8,0 g
	Zulauf 1	QVIXDMS 45 %	26,2 g 45 %
		DADMAC 65 %	2,6 g 65 %
	Zulauf 2	Pluriol E 600	30,0 g 100 %
25		tert.-Butylperoxiethylhexanoat	1,35 g 100 %
	Zulauf 3	VE-Wasser	120,0 g 100 %

30 Die Reaktion wurde in einer 2 l Glasapparatur (HWS) mit Anker-rührer und Temperaturkontrolle (innen) durchgeführt. Die Vorlage wurde mit dem flüssigen Produkt Pluronic PE 4300 und einer Teilmenge des Zulaufs 1 gefüllt und dann auf 85°C aufgeheizt. Bei 80°C wurden 8 g des Zulaufs 2 zugeben und anschließend 4 Minuten
35 gewartet. Dann wurden die Zuläufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Der Zulauf 1 wurde über 6 h, der Zulauf 2 parallel dazu auch über 6 h zugegeben. Dann wurde 2 h bei 85°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde auf Raumtemperatur gekühlt und mit Zulauf 3 verdünnt. Beurteilung der Eigenschaften siehe unten.

40 Vergleichsbeispiel 1: Herstellung eines kationischen Polymerisates durch Polymerisation in wässriger Lösung

Hergestellt wurde ein kationischen Polymerisat mit der mengenmäßigen Zusammensetzung Pluronic PE 4300:QVIXDMS:DADMAC =
45 92 : 7 : 1. Die mengenmäßige Zusammensetzung war identisch mit der von Beispiel 1. Als Monomere (a1) wurden QVIXDMS und DADMAC

im Verhältnis 7 : 1 eingesetzt. Der Wassergehalt während der Polymerisation betrug jedoch im Unterschied zu Beispiel 1 50 Gew.-%.

5				Einsatzstoffkonz
	Vorlage	Pluronic PE 4300	152,3 g	100 %
		Zulauf 1	8,0 g	
		VE-Wasser	185,0 g	100 %
10	Zulauf 1	QVIXDMS 45 %	26,2 g	45 %
		DADMAC 65 %	2,6 g	65 %
	Zulauf 2	Pluriol E 600	30,0 g	100 %
		tert.-Butylperoxiethylhexanoat	1,35 g	100 %
15				

Die Polymerisation wurde analog wie für Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die Reaktion wurde in einer 2 l Glasapparatur (HWS) mit Ankerrührer und Temperaturkontrolle (innen) durchgeführt. Die Vorlage wurde mit dem flüssigen Produkt Pluronic PE 4300, Wasser und einer Teilmenge des Zulaufs 1 gefüllt und dann auf 85°C aufgeheizt. Bei 80°C wurden 8 g des Zulaufs 2 zugeben und anschließend 4 Minuten gewartet. Dann wurden die Zulaufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Der Zulauf 1 wurde über 6 h, der Zulauf 2 parallel dazu auch über 6 h zugegeben. Dann wurde 2 h bei 85°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde auf Raumtemperatur gekühlt. Beurteilung der Eigenschaften siehe unten.

Vergleichsbeispiel 2: Herstellung einer Mischung aus Polyether und einem kationischen Polymer

a) Hergestellt wurde ein kationischen Polymerisat mit der mengenmäßigen Zusammensetzung QVIXDMS:DADMAC = 92:7:1. Dieses dient als Vorprodukt für die Herstellung einer Mischung mit der Polyetherkomponente. Die mengenmäßige Zusammensetzung war identisch mit der der Monomere (a1) in Beispiel 1. Als Monomere (a1) wurden QVIXDMS und DADMAC im Verhältnis 7:1 eingesetzt.

40				Einsatzstoffkonz
	Vorlage	Zulauf 1	12,0 g	
		VE-Wasser	230,0 g	100 %
	Zulauf 1	QVIXDMS 45 %	60,9 g	45 %
45		DADMAC 65 %	6,02 g	65 %
	Zulauf 2	VE Wasser	20,0 g	100 %
		Wako V50	0,65 g	100 %

Die Reaktion wurde in einer 2-l-Glasapparatur (HWS) mit Ankerrührer und Temperaturkontrolle (innen) durchgeführt. Die Vorlage wurde mit Wasser und einer Teilmenge des Zulaufs 1 gefüllt und dann auf 75°C aufgeheizt. Bei 70°C wurden 2 g des Zulaufs 2 zugeben und anschließend 3 Minuten gewartet. Dann wurden die Zuläufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Der Zulauf 1 wurde über 2,5 h, der Zulauf 2 über 3 h zugegeben. Dann wurde bei 75°C 3 h nachpolymerisiert. Anschließend wurde auf Raumtemperatur gekühlt. Beurteilung der Eigenschaften des kationischen Vorduktes siehe unten.

- b) Es wurde eine Mischung aus dem wässrigen, kationischen polymeren Vorprodukt (s.o.) und Pluronic PE 4300 mit der formalen Zusammensetzung wie in Beispiel 1 oder Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Die Zusammensetzung betrug Pluronic PE 4300: QVIxDMS:DADMAC = 92 : 7 : 1.

			Einsatzstoffkonz
Vorlage	Pluronic PE 4300	92,0 g	100 %
	kat.	74,4 g	10,8 %
	Pluriol E 600	18,1 g	100 %
	VE-Wasser	10,0 g	100 %

Die Mischung wurde in einer 2-l-Glasapparatur (HWS) mit Ankerrührer und Temperaturkontrolle (innen) durchgeführt. In die Vorlage wurde neben den Produkten Pluronic PE 4300 und Pluriol E 600 das kationische Vorprodukt aus dem vorangegangenen Versuch eingefüllt. Diese Vorlage wird intensiv bei Raumtemperatur gemischt. Beurteilung der Eigenschaften siehe unten.

Vergleichsbeispiel 3: Nachstellung von Beispiel 2 aus US 4,048,301

Beispiel 2 aus US 4,048,301 wurde wie dort beschrieben nachgestellt. Dazu wurden in einem 500 ml Rundkolben mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler und Thermometer die nachfolgender Edukte eingeführt:

-	N-Vinylpyrrolidon, frisch destilliert	54,62 g
-	Dimethylaminoethylmethacrylat	9,87 g
-	Dimethylaminoethylmethacrylat quaternisiert mit Dimethylsulfat	26,70 g
-	Polyethyleneglycol, MW-20,000	8,81 g
-	Azo-bis-isobutyronitril	0,2 g

- Ethanol, absolute

20 g

Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren auf 65°C erwärmt. Sobald die Mischung viskos wird, werden nochmals auf 65°C vorgewärmte
5 80 g abs. Ethanol zugegeben. Die Temperatur wird dann auf 76°C erhöht und dort unter Rühren für 24 h gehalten. Anschließend werden 200 g Wasser zugegeben und das Wasser-Ethanol Azeotrop abdestilliert bis sämtlicher Ethanol entfernt wurde.

10 Beispiel 2: Vergleich der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate mit den Polymerisaten der Vergleichsbeispiele 1, 2 und 3

Die Polymerisate wurden in einer Tensidlösung-Rezeptur mit nach-
15 folgender Zusammensetzung eingesetzt:

40,0 %	Texapon NSO (Sodium Laureth Sulfat Lösung 28 %; Cognis)
10,0 %	Tego-Betain L7 (Cocamidopropyl Betain Lösung 30 %; Goldschmidt)
20 0,5 %	Polymerisat (Feststoffgehalt)
add 100 %	Wasser

i) Bestimmung der Kämmbarkeit

25

Die folgende Arbeitsanleitung beschreibt die Vorgehensweise zur Bestimmung der Nass- und Trockenkämmbarkeit von Haaren nach der Behandlung mit Konditioniermitteln. Alle Messungen werden im Klimaraum bei 65 % relativer Feuchte und 21°C durchgeführt.

30

Verwendete Geräte

Nasskämmbarkeit: Frank Zug/Druck-Prüfgerät

Trockenkämmbarkeit: Diastron Kraftmesssystem

Digitalwaage (Oberschalenwaage)

35

Haare:

a) europäisch, gebleicht: Haartressen der Fa. Wernesgrün
(Bleichung siehe unten)

40

b) asiatisch, unbehandelt: Haartressen der Fa. Wernesgrün
mit gesplissten Spitzen

45

Folgende Prüfungen werden durchgeführt:

- Nasskämmbarkeit nach Shampooanwendung an europäischen, gebleichten Haaren
- 5
- Trockenkämmbarkeit nach Shampooanwendung an asiatischen Haaren

Vorbehandlung/ Reinigung der Haare:

- 10
- Vor der Erstbenutzung werden die asiatischen Haartressen in einem Lösungsmittelgemisch (Ethanol/Isopropanol/Aceton/Wasser 1 : 1 : 1 : 1) gereinigt bis die Haare im trockenen Zustand sauber (d.h. nicht mehr verklebt) aussehen. Anschließend werden
- 15 die Haare mit Natriumlaurylethersulfat gewaschen.

- Die europäischen Haare werden danach mit einer Bleichpaste (7,00 g Ammoniumcarbonat, 8,00 g Calciuncarbonat, 0,50 g Aerosil 200, 9,80 g Wasserstoffperoxid (30 %ig), 9,80 g Vollentsalztes
- 20 Wasser) behandelt. Die Haartressen werden in die Bleichpaste vollständig eingetaucht, so dass eine umfangreiche Benetzung der gesamten Haaroberfläche gewährleistet ist. Anschließend werden die Tressen zwischen den Fingern abgestreift um die überschüssige Bleichpaste zu entfernen. Die Einwirkzeit, des somit verbleiben-
- 25 den Bleichmittels auf dem Haar, wird dem Grad der benötigten Schädigung angepasst, beträgt in der Regel 15 bis 30 Minuten, kann aber bedingt durch die Haarqualität schwanken. Danach werden die gebleichten Haartressen unter fließendem Leitungswasser gründlich (2 Minuten) gespült und mit Natriumlaurylethersulfat
- 30 gewaschen. Anschließend sollten die Haare wegen der sogenannten schleichenden Bleiche kurz in einer wässrigen, sauren Lösung (z.B. Citronensäure) eingetaucht und mit Leitungswasser nach-gespült werden.

35 Anwendungen:

In das Haar wird 1 Minute in die zu testende Tensidformulierung getaucht, 1 Minute shampooiert und anschließend 1 Minute unter fließendem Trinkwasser (handwarm) ausgespült.

40

I) Nasskämmbarkeit

- Bestimmung Blindwert Nasskämmbarkeit: Die gewaschenen Haare werden über Nacht im Klimaraum getrocknet. Vor der Messung werden
- 45 sie zweimal mit Texapon NSO insgesamt 1 Minute shampooiert und 1 Minute ausgespült, damit sie definiert nass, d.h. gequollen sind. Vor Beginn der Messung wird die Tresse so vorgekämmt, bis

keine Verhakungen der Haare mehr vorhanden sind und somit bei wiederholtem Messkämmen eine konstante Kraftaufwendung erforderlich ist. Anschließend wird die Tresse an der Halterung fixiert und mit der feinzinkigen Seite des Kammes in die feinzinkige

- 5 Seite des Prüfkammes eingekämmt. Das Einlegen der Haare in den Prüfkamm hat bei jeder Messung gleichmäßig und spannungsfrei zu erfolgen. Die Messung wird gestartet und mittels Software (EGRA-NUDO-Programm, Fa. Frank) ausgewertet. Die Einzelmessung wird 5 bis 10 mal wiederholt. Der errechnete Mittelwert wird notiert.

10

Bestimmung Messwert Nasskämmbarkeit: Nach der Bestimmung des Blindwertes werden die Haare je nach gewünschter Anwendung behandelt. Die Messung der Kämmkraft erfolgt analog der Blindwertbestimmung.

15 Auswertung:

$$\text{Kämmkraftabnahme nass [\%]} = 100 - (\text{Messwert} * 100 / \text{Blindwert})$$

II) Trockenkämmbarkeit

20

Bestimmung Blindwert Trockenkämmbarkeit: Die gewaschenen Haare werden über Nacht im Klimaraum getrocknet. Vor Beginn der Messung wird die Tresse so vorgekämmt, bis keine Verhakungen der Haare mehr vorhanden sind und somit bei wiederholtem Messkämmen eine

- 25 konstante Kraftaufwendung erforderlich ist. Anschließend wird die Tresse an der Halterung fixiert und in die feinzinkige Seite des Prüfkammes eingekämmt. Das Einlegen der Haare in den Prüfkamm hat bei jeder Messung gleichmäßig und spannungsfrei zu erfolgen. Die Messung wird gestartet und mittels Software (mtt-win,

- 30 Fa. DIASTRON) ausgewertet. Die Einzelmessung wird 5- bis 10 mal wiederholt. Der errechnete Mittelwert wird zusammen mit der Standardabweichung notiert.

Bestimmung Messwert Trockenkämmbarkeit: Nach der Bestimmung

- 35 des Blindwertes werden die Haare je nach gewünschter Anwendung behandelt und über Nacht getrocknet. Die Messung der Kämmkraft erfolgt analog der Blindwertbestimmung. Auswertung:

$$\text{Kämmkraftabnahme nass [\%]} = 100 - (\text{Messwert} * 100 / \text{Blindwert})$$

40

Das erfindungsgemäße Polymerisat liefert, die Trockenkämmbarkeit, insbesondere aber die Nasskämmbarkeit betreffend, hervorragende Resultate. Ein weiterer Vorzug ist, dass mit dem erfindungsgemäßen Polymerisat auch klare (Wasch-) Formulierungen möglich

- 45 sind. Das in US 4,048,301 beschriebene Polymer (Vergleich 3) ist

zwar den Vergleichsbeispielen 1 und 2 überlegen, ist jedoch dem erfindungsgemäßen Polymer deutlich unterlegen.

5		Beispiel 1	Ver- gleich 1	Ver- gleich 2a	Ver- gleich 2b	Ver- gleich 3
	Festgehalt (Gew.-%)	60,2	49,8	10,8	60,8	37,2
10	Kämmkraftabnahme Nass (%) (europ. Haar)	44	23	15	18	28
	Kämmkraftabnahme Trocken (%) (asiat. Haar)	86	77	ND	ND	79
15	Tensidlösung 0,5 % Wirkstoff	klar	klar	leicht trüb	klar	klar
	K-Wert 1 % in Ethanol	15,1				

20 ND: Nicht bestimmt, da Kämmkraftabnahme nass ungenügend (<20 %)

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von kationischen Polymerisaten, erhältlich durch Polymerisation von

5

3 bis 30 Gew.-% mindestens eines quaternären Stickstoff enthaltenden radikalisch polymerisierbaren Monomers (a1) und/oder eines direkten Vorproduktes (a2) desselben

10

in Gegenwart von 70 bis 97 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung (b) und

15

gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und

20

gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C

25

wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gew.-% beträgt, und

wobei bei Verwendung eines Vorproduktes (a2) dieses im Anschluss an oder während der Polymerisation zumindest teilweise in eine Verbindung mit quaternärem Stickstoff (a2') umgesetzt wird, und

30

wobei das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1), (a2') und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1 beträgt, und

35

wobei sich die Gew.-% der einzelnen Komponenten a1 und/oder a2, b und gegebenenfalls c und d auf jeweils 100 Gew.-% addieren,

in kosmetischen Zubereitungen.

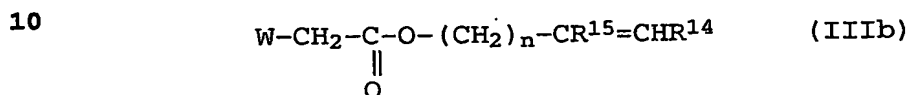
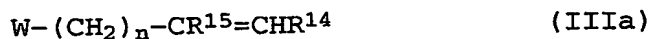
40

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Monomer (a1) und/oder die Verbindung (a2') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus quaternären Vinylaminen, N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate, N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylamide und -methacrylamide, 3-Alkyl-1-vinylimidazolen, 3-Aryl-1-vinylimidazolen, quaternären Vinylpyridinen und quaternären Diallylaminen, sowie der Salzen.

45

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Monomer (a1) und/oder die Verbindung (a2') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

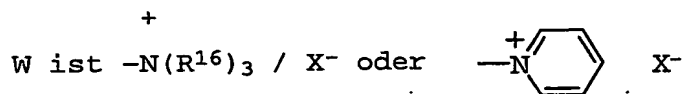
- 5 a) quaternäre Vinylaminen der allgemeinen Formeln (IIIa) oder (IIIb)



wobei

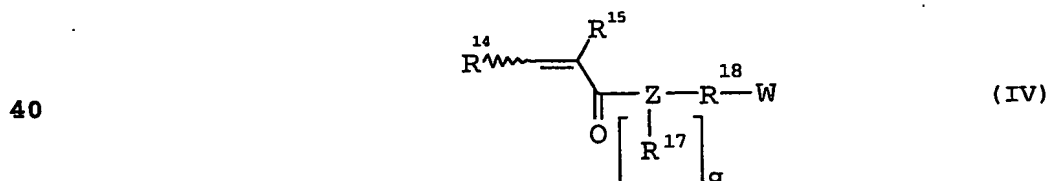
- 15 R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C_1-C_8 linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl, und

- 20 n ist 0, 1 oder 2, und



- 25 wobei die Reste R^{16} identisch oder verschieden ausgewählt werden können aus der Gruppe bestehend aus C_1-C_{40} linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, Formyl, C_1-C_{10} linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl, und
30 wobei X^- ein Anion ist,

- 35 b) N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylaten oder -methacrylaten, N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylamiden oder -methacrylamiden der allgemeine Formel (IV)



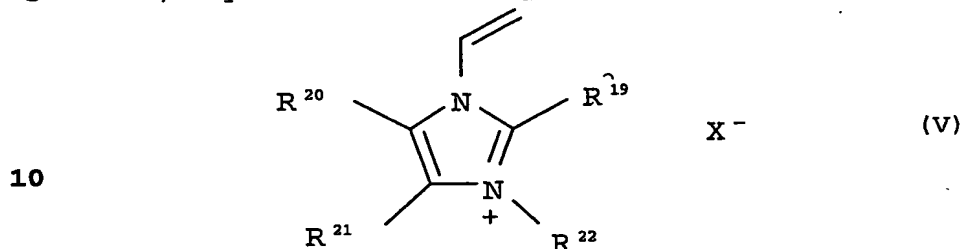
- 45 wobei R^{14} , R^{15} und W die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel IIIa und IIIb in Anspruch 3 a) haben, und

R^{17} = Wasserstoff oder Methyl,

R^{18} = Alkylen oder Hydroxyalkylen mit 1 bis 24 C-Atomen,

Z = Stickstoff für $g = 1$ oder Sauerstoff für $g = 0$,

5 c) quaternären N-Vinylimidazolen der allgemeinen Formel (V)



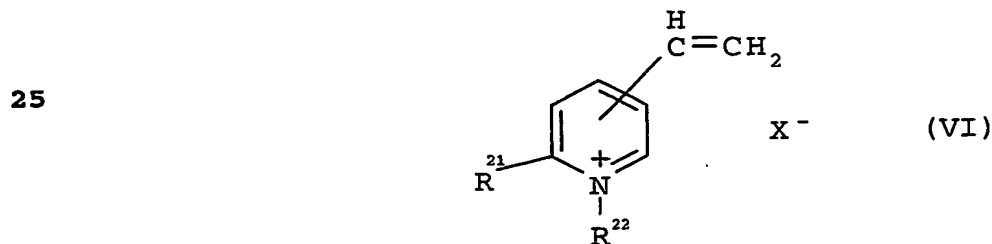
wobei

15 R^{19} bis R^{21} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

R^{22} für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

20 und X^- für ein Anion steht,

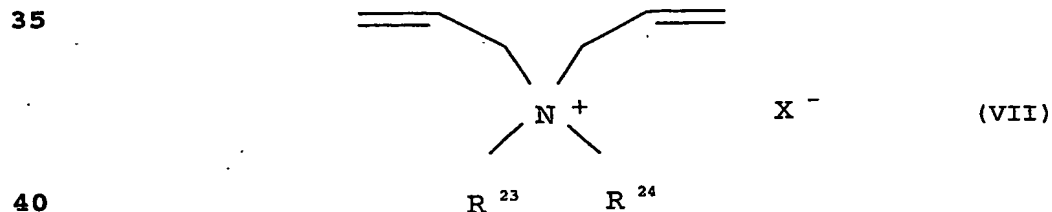
d) quaternären Vinylpyridinen der allgemeinen Formel (VI)



30

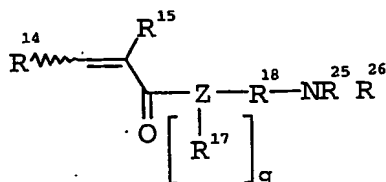
wobei R^{21} , R^{22} und X^- die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel (V) in Anspruch 3 c) haben,

e) quaternären Diallylaminen der allgemeinen Formel (VII)



wobei R^{23} und R^{24} jeweils und unabhängig voneinander C_1 - bis C_{24} -Alkyl sein können und X^- für ein Anion steht.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Monomere (a1) und/oder die Verbindung (a2') ausgewählt ist aus N,N,N-Trimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminoethyl-(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(Trimethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Trimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)butyl]-methacrylamid, N-[8-(Trimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Trimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(Triethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Triethylamino)propyl]-acrylamid, (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylamin, (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylamin, 3-Methyl-1-vinylimidazol und N,N-Dimethyl-N,N-diallylamin.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Polymerisate ausgehend von Mischungen aus 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethyllsulfat und N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid als Komponente (a1) erhältlich sind.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Monomer (a2) ausgewählt ist aus radikalisch polymerisierbaren ungesättigten primären, sekundären und tertiären Aminen, ungesättigten Säuren und ungesättigten Halogeniden.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Monomer (a2) ein Amin ist ausgewählt aus der Gruppe von Verbindungen bestehend aus
- a) Aminoalkylacrylaten, Aminoalkylmethacrylaten, Aminoalkylacrylamiden und Aminoalkylmethacrylamiden der allgemeinen Formel (VIII)

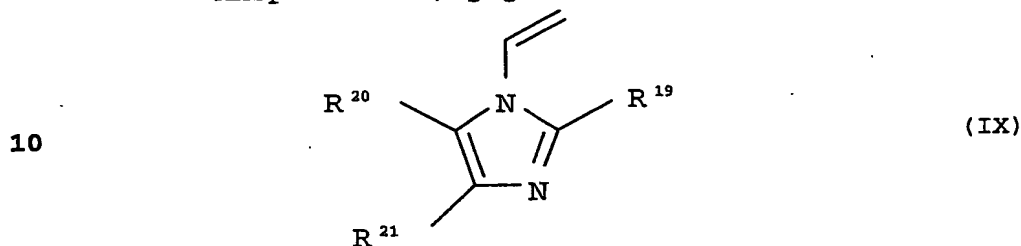


(VIII)

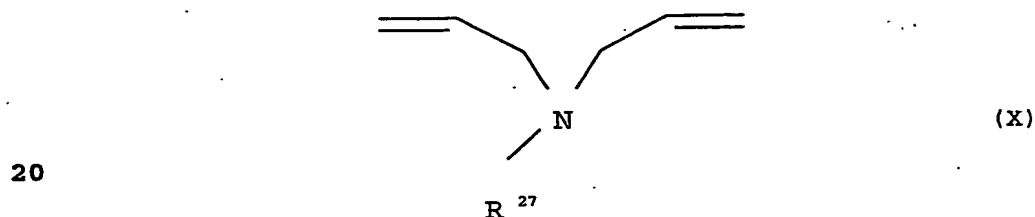
wobei für R¹⁴ bis R¹⁸ die für Formel (IV) in Anspruch 3 b) gegebenen Definitionen gelten und R²⁵ bzw. R²⁶ jeweils und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Formyl, C₁-C₁₀ linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl,

2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl,

- 5 b) N-Vinylimidazolen der allgemeinen Formel IX, wobei für R^{19} bis R^{21} unabhängig voneinander die für Formel (V) in Anspruch 3 c) gegebenen Definitionen gelten,

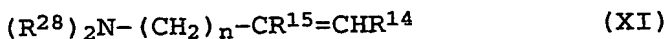


- 15 c) Diallylaminen der allgemeinen Formel (X)



mit R^{27} = Wasserstoff oder C_1 - bis C_{24} -Alkyl,

- 25 d) 1,3-Divinylimidazolid-2-on oder N-Disubstituierten Vinylaminen der allgemeinen Formel (XI):



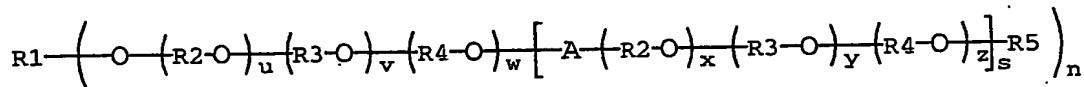
- 30 wobei R^{14} , R^{15} und n die gleiche Bedeutung wie in den Formeln (IIIa) und (IIIb) haben, und die Reste R^{28} ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff C_1 - C_{40} linear- oder verzweigtkettige Alkylreste, Formyl, C_1 - C_{10} linear- oder verzweigtkettige Acyl,
- 35 N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl, wobei gilt, wenn $n = 0$, dass nicht beide Reste R^{28} gleichzeitig Wasserstoff sind.

- 40 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Monomer (a2) ausgewählt ist aus N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-Methylaminoethylmethacrylat, N-[3-(Methylamino)propyl]methacrylamid, Aminoethylmethacrylat und N-[3-aminopropyl]methacrylamid, N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol und
- 45 N,N-Diallylamin.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei die Quaternisierung mit einem Alkylhalogenid mit 1 bis 24 C-Atomen, einem Dialkylsulfat mit 1 bis 24 C-Atomen, einem Alkylenoxid oder einem Epichlorhydrin erfolgt.
- 5 10. Verwendung nach Anspruch 6, wobei das Monomer (a2) ein ungesättigtes Halogenid ist ausgewählt aus den Halogenalkylacrylate oder Halogenalkylmethacrylate.
- 10 11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei die Quaternisierung mit einem Trialkylamin erfolgt.
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Monomer (c) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Vinyl-
15 lactamen, N-Vinylcarbonsäureamiden, Hydroxyalkylacrylaten, ethylenisch ungesättigten Amidinen, Vinylimidazolen, ungesättigten Säuren und ungesättigten Aminen.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Mono-
20 mer (c) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Ethyl-N-vinylacetamid oder N-Methyl-N-vinylacetamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Butandiolmonoacrylat, Acrylamid,
25 Methacrylamid, N-Vinylimidazol, Acrylsäure, Maleinsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Dimethylaminoethylacrylat und Dimethylaminomethacrylat.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das
30 Monomer (d) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₁₀-Alkylester monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Carbonsäuren, Di-C₁-C₁₀-alkylester ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppel-
35 bindung, Vinyl-, Vinyliden- oder Allylhalogenide, Vinyl-, Allyl- und Methallylester von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclische Carbonsäuren aliphatischer, gesättigter und ungesättigter Natur, Vinyl-, Allyl- und Methallylether linearer oder verzweigter, ali-
40 phatischer Alkohole mit 2 bis 20 C-Atomen.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Monomer (d) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, Stearylacrylat, Stearyl(meth)acrylat, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Allylchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinyl Laurat, Vinylstearat, Vinylmethylether, Vinyl-ethylether, Vinyl dodecylether, Vinylhexadecylether, Vinylstearylether, Acrylamidoglycolsäure, Fumarsäure und Croton-säure.

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die polyetherhaltige Verbindung (b) durch die allgemeine Formel I beschrieben wird,



(I)

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-, Polyalkoholrest;

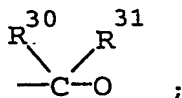
R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

R^2 bis R^4 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(R^6)-$, $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$;

R^6 C_1 - C_{24} -Alkyl;

R^7 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

A $-C(=O)-O$, $-C(=O)-B-C(=O)-O$, $-CH_2-CH(-OH)-B-CH(-OH)-CH_2-O$, $-C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O$;



- 5 B $-(\text{CH}_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;
- $\text{R}^{30}, \text{R}^{31}$ Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, C_1 - C_{24} -Hydroxyalkyl, Benzyl oder Phenyl;
- 10 n 1 wenn R^1 kein Polyakoholrest ist oder
n 1 bis 1000 wenn R^1 ein Polyakoholrest ist
- 15 s 0 bis 1000;
- t 1 bis 12;
- u 1 bis 5000;
- 20 v 0 bis 5000;
- w 0 bis 5000;
- 25 x 0 bis 5000;
- y 0 bis 5000;
- z 0 bis 5000.
- 30 17. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die polyetherhaltige Verbindung (b) beschrieben durch die allgemeine Formel I ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 50000 (nach dem Zahlenmittel) hat und die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:
- 35 R^1 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;
 R^5 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;
 R^2 bis R^4 $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^6)-$,
 $-\text{CH}_2-\text{CHOR}^7-\text{CH}_2-$;
- 40 R^6 C_1 - C_6 -Alkyl;
 R^7 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;
- n 1;
s 0;
- 45 u 5 bis 500;
v 0 bis 500;
w 0 bis 500.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei die polyetherhaltige Verbindung ein Polymerisat, Copolymerisat oder Blockcopolymerisat mindestens einer Verbindung ausgewählt aus Ethylenoxid und Propylenoxid ist.

5

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die polyetherhaltige Verbindung (b) ein polyetherhaltiges Silikonderivat ist.

10 20. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die polyetherhaltige Verbindung (b) durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Alkylenoxiden erhalten wird.

15 21. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die polyetherhaltige Verbindung (b) durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten alkylenoxidhaltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren erhältlich sind.

20 22. Verwendung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 21, wobei die Mengenverhältnisse

a1) 3 - 30 Gew.-%

b) 70 - 97 Gew.-%

25 c) 0 - 15 Gew.-%

d) 0 - 15 Gew.-%

betragen und sich die Gew.-% der einzelnen Komponenten a1, b und gegebenenfalls c und d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

30 23. Verwendung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 22, wobei die Mengenverhältnisse

a1) 4 - 12 Gew.-%

b) 88 - 96 Gew.-%

35 c) 0 Gew.-%

d) 0 Gew.-%

betragen und sich die Gew.-% der einzelnen Komponenten a1 und b auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

40

45

24. Kationisches Polymerisat, erhältlich durch Polymerisation von

3 bis 30 Gew.-% mindestens eines kationischen, quarternären, radikalisch polymerisierbaren Monomers (a1)

in Gegenwart von 70 bis 97 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung (b) und

gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und

gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C,

wobei das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1) und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1 beträgt,

wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gew.-% beträgt, und

wobei sich die Gew.-% der einzelnen Komponenten a1, b und ggf. c und d auf jeweils 100 Gew.-% ergänzen.

25. Kationisches Polymerisat nach Anspruch 24, wobei

- i) die Monomere (a1) wie in einem der Ansprüche 2 bis 5
- ii) die polyetherhaltige Verbindung (b) wie in einem der Ansprüche 16 bis 21,
- iii) die Monomere (c) wie in einem der Ansprüche 12 oder 13, und/oder
- iv) die Monomere (d) wie in einem der Ansprüche 14 oder 15

definiert sind.

26. Kationisches Polymerisat nach einem der Ansprüche 24 oder 25, wobei die Zusammensetzung des Polymerisates wie in einem der Ansprüche 22 oder 23 definiert ist.

27. Verfahren zur Herstellung von kationischen Polymerisaten, nach einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass

5 3 bis 30 Gew.-% mindestens eines kationischen, quarternären radikalisch polymerisierbaren Monomers (a1)

in Gegenwart von 70 bis 97 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung (b) und

10 gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und

15 gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C,

20 polymerisiert wird, wobei das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1) und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1 beträgt,

wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gew.-% beträgt, und

25 wobei sich die Gew.-% der einzelnen Komponenten a1, b und ggf. c und d auf jeweils 100 Gew.-% ergänzen..

28. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt sind:

30

a) 0,05 - 20 Gew.-% eines kationischen Polymerisates entsprechend einem der Ansprüche 1 bis 26

35

b) 20 - 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol

c) 0 - 79,05 Gew.-% weitere Bestandteile

29. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt sind:

40

a) 0,1 - 10 Gew.-% eines kationischen Polymerisates gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26

b) 20 - 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol

c) 0 - 70 Gew.-% eines Treibmittels

45

d) 0 - 20 Gew.-% weiterer Bestandteile

30. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt sind:

- 5
- a) 0,1 - 10 Gew.-% eines kationischen Polymerisates gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26
 - b) 55 - 94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 5 - 20 Gew.-% eines Treibmittels
 - d) 0,1 - 5 Gew.-% eines Emulgators
 - e) 0 - 10 Gew.-% weiterer Bestandteile

10

31. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt ist:

- 15
- a) 0,1 - 10 Gew.-% eines kationischen Polymerisates gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26
 - b) 60 - 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 0,05 - 10 Gew.-% eines Gelbildners
 - d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile

20 32. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt ist:

- 25
- a) 0,05 - 10 Gew.-% eines kationischen Polymerisates gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26
 - b) 25 - 94,95 Gew.-% Wasser
 - c) 5 - 50 Gew.-% Tenside
 - d) 0 - 5 Gew.-% eines weiteren Konditionierungsmittels
 - e) 0 - 10 Gew.-% weiterer kosmetische Bestandteile

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/02577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K A61Q

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 048 301 A (PAPANTONIOU CHRISTOS) 13 September 1977 (1977-09-13) cited in the application claims 1,4; examples ---	1-32
Y	US 4 380 600 A (HOSODA YOSHIKAZU ET AL) 19 April 1983 (1983-04-19) cited in the application claims; examples ---	1-32
Y	WO 00 49998 A (LEINENBACH ALFRED ; BASF AG (DE); HOESSEL PETER (DE); SANNER AXEL () 31 August 2000 (2000-08-31) claims; examples --- -/--	1-32

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2003

Date of mailing of the international search report

17/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krattinger, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 03/0577

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 123 942 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 16 August 2001 (2001-08-16) cited in the application examples 7,8 ---	24-26
Y	US 4 240 450 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 23 December 1980 (1980-12-23) the whole document ---	1-32
Y	DE 199 07 587 A (BASF AG) 24 August 2000 (2000-08-24) claims; examples ---	1-32
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 May 2001 (2001-05-08) & JP 2001 019830 A (MITSUBISHI PLASTICS IND LTD), 23 January 2001 (2001-01-23) abstract ---	24-27
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 297 (C-519), 12 August 1988 (1988-08-12) & JP 63 063739 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 22 March 1988 (1988-03-22) abstract ---	24-27
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 24, 11 May 2001 (2001-05-11) & JP 2001 181354 A (LION CORP), 3 July 2001 (2001-07-03) abstract ---	1-32
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 522 (P-1808), 30 September 1994 (1994-09-30) & JP 06 180859 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 28 June 1994 (1994-06-28) abstract -----	24-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/0577

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4048301	A	13-09-1977	LU 72593 A1 10-02-1977
			AT 353974 B 10-12-1979
			AT 385276 A 15-05-1979
			AU 499379 B2 12-04-1979
			AU 1430576 A 01-12-1977
			BE 842260 A1 26-11-1976
			CA 1083046 A1 05-08-1980
			CH 602106 A5 31-07-1978
			DE 2623691 A1 09-12-1976
			FR 2312232 A1 24-12-1976
			GB 1511127 A 17-05-1978
			IT 1069675 B 25-03-1985
			JP 1423727 C 15-02-1988
			JP 51144741 A 13-12-1976
			JP 62028762 B 23-06-1987
			NL 7605560 A 30-11-1976
US 4380600	A	19-04-1983	JP 1439559 C 19-05-1988
			JP 55000721 A 07-01-1980
			JP 62005170 B 03-02-1987
			DE 2924663 A1 20-12-1979
			FR 2429225 A1 18-01-1980
WO 0049998	A	31-08-2000	DE 19907587 A1 24-08-2000
			AT 222746 T 15-09-2002
			CA 2363079 A1 31-08-2000
			DE 50000418 D1 02-10-2002
			DK 1154751 T3 14-10-2002
			WO 0049998 A1 31-08-2000
			EP 1154751 A1 21-11-2001
			ES 2182784 T3 16-03-2003
			JP 2002537315 A 05-11-2002
			PT 1154751 T 31-01-2003
EP 1123942	A	16-08-2001	EP 1123942 A2 16-08-2001
			JP 2001294616 A 23-10-2001
			US 2001014722 A1 16-08-2001
US 4240450	A	23-12-1980	LU 76955 A1 18-10-1978
			AT 390186 B 26-03-1990
			AT 181878 A 15-10-1983
			AT 341481 A ,B 15-07-1993
			BE 864863 A1 14-09-1978
			CA 1138337 A1 28-12-1982
			CA 1138338 A2 28-12-1982
			CA 1138339 A2 28-12-1982
			CH 637823 A5 31-08-1983
			CH 648480 A5 29-03-1985
			DE 2811010 A1 28-09-1978
			DE 2858306 C2 24-05-1989
			DE 2858307 C2 24-05-1989
			DE 2858308 C2 24-05-1989
			DK 113978 A 16-09-1978
			ES 467825 A1 16-09-1979
			ES 475663 A1 16-05-1979
			ES 475664 A1 16-05-1979
			FR 2383660 A1 13-10-1978
			GB 1603321 A 25-11-1981

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/02577

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4240450 A		GB 1603322 A	25-11-1981
		GB 1603323 A	25-11-1981
		GB 1603324 A	25-11-1981
		IT 1111439 B	13-01-1986
		JP 1401540 C	28-09-1987
		JP 53139734 A	06-12-1978
		JP 62007164 B	16-02-1987
		NL 7802748 A ,B,	19-09-1978
		NL 8902717 A ,B,	01-03-1990
		NL 8902718 A ,B,	01-03-1990
		SE 462612 B	30-07-1990
		SE 7802899 A	16-09-1978
		SE 500985 C2	10-10-1994
		SE 8306193 A	10-11-1983
		US 4803221 A	07-02-1989
		US 5009880 A	23-04-1991
		US 4445521 A	01-05-1984
		US 4719099 A	12-01-1988
DE 19907587 A	24-08-2000	DE 19907587 A1	24-08-2000
		AT 222746 T	15-09-2002
		CA 2363079 A1	31-08-2000
		DE 50000418 D1	02-10-2002
		DK 1154751 T3	14-10-2002
		WO 0049998 A1	31-08-2000
		EP 1154751 A1	21-11-2001
		ES 2182784 T3	16-03-2003
		JP 2002537315 A	05-11-2002
		PT 1154751 T	31-01-2003
JP 2001019830 A	23-01-2001	NONE	
JP 63063739 0 A		NONE	
JP 2001181354 A	03-07-2001	NONE	
JP 06180859 4 A		NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 A61K7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K A61Q

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 048 301 A (PAPANTONIOU CHRISTOS) 13. September 1977 (1977-09-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,4; Beispiele ---	1-32
Y	US 4 380 600 A (HOSODA YOSHIKAZU ET AL) 19. April 1983 (1983-04-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1-32
Y	WO 00 49998 A (LEINENBACH ALFRED ; BASF AG (DE); HOESSEL PETER (DE); SANNER AXEL () 31. August 2000 (2000-08-31) Ansprüche; Beispiele ---	1-32
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/07/2003

 Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krattinger, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE LITERATUR

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 123 942 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 16. August 2001 (2001-08-16) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 7,8 ---	24-26
Y	US 4 240 450 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 23. Dezember 1980 (1980-12-23) das ganze Dokument ---	1-32
Y	DE 199 07 587 A (BASF AG) 24. August 2000 (2000-08-24) Ansprüche; Beispiele ---	1-32
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8. Mai 2001 (2001-05-08) & JP 2001 019830 A (MITSUBISHI PLASTICS IND LTD), 23. Januar 2001 (2001-01-23) Zusammenfassung ---	24-27
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 297 (C-519), 12. August 1988 (1988-08-12) & JP 63 063739 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 22. März 1988 (1988-03-22) Zusammenfassung ---	24-27
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 24, 11. Mai 2001 (2001-05-11) & JP 2001 181354 A (LION CORP), 3. Juli 2001 (2001-07-03) Zusammenfassung ---	1-32
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 522 (P-1808), 30. September 1994 (1994-09-30) & JP 06 180859 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 28. Juni 1994 (1994-06-28) Zusammenfassung ---	24-27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 02/02577

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4048301	A	13-09-1977	LU 72593 A1 10-02-1977
			AT 353974 B 10-12-1979
			AT 385276 A 15-05-1979
			AU 499379 B2 12-04-1979
			AU 1430576 A 01-12-1977
			BE 842260 A1 26-11-1976
			CA 1083046 A1 05-08-1980
			CH 602106 A5 31-07-1978
			DE 2623691 A1 09-12-1976
			FR 2312232 A1 24-12-1976
			GB 1511127 A 17-05-1978
			IT 1069675 B 25-03-1985
			JP 1423727 C 15-02-1988
			JP 51144741 A 13-12-1976
			JP 62028762 B 23-06-1987
US 4380600	A	19-04-1983	NL 7605560 A 30-11-1976
			JP 1439559 C 19-05-1988
			JP 55000721 A 07-01-1980
			JP 62005170 B 03-02-1987
			DE 2924663 A1 20-12-1979
WO 0049998	A	31-08-2000	FR 2429225 A1 18-01-1980
			DE 19907587 A1 24-08-2000
			AT 222746 T 15-09-2002
			CA 2363079 A1 31-08-2000
			DE 50000418 D1 02-10-2002
			DK 1154751 T3 14-10-2002
			WO 0049998 A1 31-08-2000
			EP 1154751 A1 21-11-2001
			ES 2182784 T3 16-03-2003
			JP 2002537315 A 05-11-2002
			PT 1154751 T 31-01-2003
EP 1123942	A	16-08-2001	EP 1123942 A2 16-08-2001
			JP 2001294616 A 23-10-2001
			US 2001014722 A1 16-08-2001
US 4240450	A	23-12-1980	LU 76955 A1 18-10-1978
			AT 390186 B 26-03-1990
			AT 181878 A 15-10-1983
			AT 341481 A ,B 15-07-1993
			BE 864863 A1 14-09-1978
			CA 1138337 A1 28-12-1982
			CA 1138338 A2 28-12-1982
			CA 1138339 A2 28-12-1982
			CH 637823 A5 31-08-1983
			CH 648480 A5 29-03-1985
			DE 2811010 A1 28-09-1978
			DE 2858306 C2 24-05-1989
			DE 2858307 C2 24-05-1989
			DE 2858308 C2 24-05-1989
			DK 113978 A 16-09-1978
			ES 467825 A1 16-09-1979
			ES 475663 A1 16-05-1979
			ES 475664 A1 16-05-1979
			FR 2383660 A1 13-10-1978
			GB 1603321 A 25-11-1981

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4240450 A		GB 1603322 A	25-11-1981
		GB 1603323 A	25-11-1981
		GB 1603324 A	25-11-1981
		IT 1111439 B	13-01-1986
		JP 1401540 C	28-09-1987
		JP 53139734 A	06-12-1978
		JP 62007164 B	16-02-1987
		NL 7802748 A ,B,	19-09-1978
		NL 8902717 A ,B,	01-03-1990
		NL 8902718 A ,B,	01-03-1990
		SE 462612 B	30-07-1990
		SE 7802899 A	16-09-1978
		SE 500985 C2	10-10-1994
		SE 8306193 A	10-11-1983
		US 4803221 A	07-02-1989
		US 5009880 A	23-04-1991
		US 4445521 A	01-05-1984
		US 4719099 A	12-01-1988
DE 19907587 A	24-08-2000	DE 19907587 A1	24-08-2000
		AT 222746 T	15-09-2002
		CA 2363079 A1	31-08-2000
		DE 50000418 D1	02-10-2002
		DK 1154751 T3	14-10-2002
		WO 0049998 A1	31-08-2000
		EP 1154751 A1	21-11-2001
		ES 2182784 T3	16-03-2003
		JP 2002537315 A	05-11-2002
		PT 1154751 T	31-01-2003
JP 2001019830 A	23-01-2001	KEINE	
JP 63063739 0 A		KEINE	
JP 2001181354 A	03-07-2001	KEINE	
JP 06180859 4 A		KEINE	